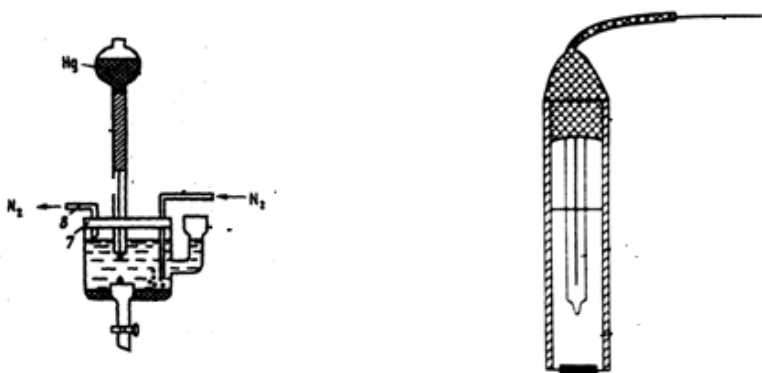
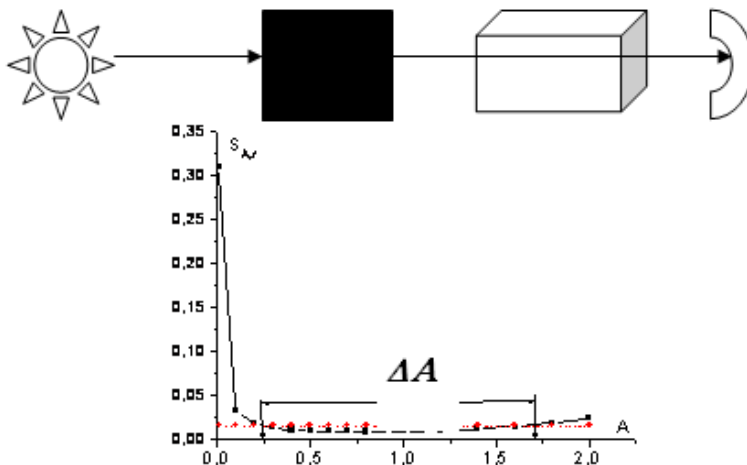


Дрозд А.В., Васюков О.Є., Лобойченко В.М., Мельник В.В.



## Теоретичні основи та лабораторний спеціальний практикум «Фізико-хімічні методи аналізу»

Навчальний посібник



Харків 2010

УДК 543

Дрозд А.В., Васюков О.Є. Лобойченко В.М., Мельник В.В.

Теоретичні основи та лабораторний спеціальний практикум “Фізико-хімічні методи аналізу”/ За редакцією А.В.Дрозда. Харків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2010. — 177с.

В навчальному посібнику наведені лабораторні роботи з використання електрохімічних та оптичних методів аналізу. Лабораторні роботи переважно оригінальні, базуються на результатах наукових досліджень авторів і складені з урахуванням традиційних наукових напрямків кафедри хімічної метрології та вимог нормативних документів законодавчої метрології.

Кожний новий підрозділ містить теоретичні відомості методу і коротку бібліографію.

В Додатку наведено методичні рекомендації до складання програми атестації методик виконання вимірювань та приклад програми.

Для студентів та аспірантів хімічних та хіміко-технологічних факультетів вищих учбових закладів. Посібник може бути корисний співробітникам аналітичних лабораторій.

Стор.177, Табл.9, Ілл, 27 Бібл.45

#### Рецензенти

доктор технічних наук, професор, зав. кафедри біотехнології та аналітичної хімії Національного Технічного Університету “ХПІ” М.Ф. Клецов

кандидат хім. наук, доцент кафедри фізичної хімії ХНУ ім.. В.Н.Каразіна В.І.Рубцов

© Харківський національний університет ім.. В.Н. Каразіна, 2010

© Дрозд А.В., Васюков О.Є. Лобойченко В.М., Мельник В.В.

## Зміст

Передмова .....	5
Вступне слово.....	8
<b>1. Електрохімічні методи аналізу.....</b>	<b>11</b>
1.1. Потенціометричний метод ( <i>Мельник В.В.</i> ).....	12
1.1.1. Теоретичні основи потенціометрії .....	12
1.1.2. <i>Лабораторна робота 1.1</i> Визначення коефіцієнту селективності іон-селективного електроду .....	26
1.1.3. <i>Лабораторна робота 1.2</i> Потенціометричний метод дослідження процесів протонування основ Бренстеда .....	28
1.1.4. <i>Лабораторна робота №1.3</i> Визначення масової частки нітрат-іонів у мелясі .....	37
Література до розділу 1.1.....	41
1.2. Кулонометричний метод ( <i>Лобойченко В.М.</i> ).....	42
Теоретичні основи методу .....	42
Теоретичні основи електрохімічного окислювання (відновлення) у методі потенціостатичної кулонометрії.....	43
1.2.1. <i>Лабораторна робота 1.4</i> Визначення концентрацій йодид та бромід – іонів при сумісній присутності методом прямої потенціостатичної кулонометрії на платинових електродах .....	45
Література до розділу 1.2 .....	53
1.3. Вольтамперометричний метод ( <i>Васюков О.Є.</i> ) .....	54
1.3.1. Теоретичні основи методу .....	54
1.3.2. <i>Лабораторна робота 1.5</i> Визначення масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) методом перемінно-струмової полярографії .....	65
Література до розділу 1.3.....	84
<b>2. Оптичні методи аналізу (<i>Дрозд А.В.</i>).....</b>	<b>85</b>
2.1. Спектрофотометричний метод .....	87
2.1.1. Теоретичні основи методу.....	87
2.1.2. Інструментальні похибки спектрофотометрії .....	89
2.1.2.1. <i>Лабораторна робота 2.1</i> Градування та юстировка спектрофотометрів. ....	94
2.1.2.2 <i>Лабораторна робота 2.2</i> Перевірка роботи приладів з застосуванням спеціальних розчинів .....	95

2.1.2.3. <i>Лабораторна робота 2.3</i> Вимірювання випадкової складової похибки вимірювання для фотометра і спектрофотометра в широкому діапазоні світлопоглинання. ....	97
2.1.2.4. <i>Лабораторна робота 2.4</i> Визначення рівня розсіяного світла в спектрофотометрах. Визначення області однорідних вимірювань для фотометра і спектрофотометра .....	100
2.1.3 Спектрофотометричне (фотометричне) визначення концентрацій компонентів .....	103
2.1.3.1. Теоретичне обґрунтування основних процедур методики.....	103
2.1.3.2. <i>Лабораторна робота 2.5 а)</i> Екстракційно-фотометричне визначення іонів Феруму з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом в котлових водах. ....	107
б. Екстракційно-фотометричне визначення аніонних поверхнево-активних речовин з родаміном 6Ж у природних та стічних водах. ....	113
Література до розділу 2.1 .....	122
2.2 Спектрофлуориметричний метод.....	123
2.2.1. Теоретичні основи методу.....	123
2.2.2 <i>Лабораторна робота 2.6.</i> Визначення компонента, що флуоресцює в присутності надлишку компонентів, які поглинають світло в тому ж спектральному діапазоні Визначення європію з теноїлтрифторацетоном і 1,10-фенантроліном в металічних плівках. ....	127
Література до розділу 2.2 .....	132
2.3 Поляриметричний метод .....	133
2.3.1. Теоретичні основи методу.....	133
2.3.2 <i>Лабораторна робота 2.7</i> Визначення тартрат-іону в розчинах хімічного міднення.....	134
Література до розділу 2.3 .....	138
Додатки .....	139
Рекомендації до складання програми атестації MBV.....	140
Програма атестації методики.....	155

## Передмова

В основу цього навчального посібника покладено навчальний матеріал спеціального курсу «Фізико - хімічні методи аналізу» для студентів-бакалаврів (4 курс денного відділення) та студентів-спеціалістів (6 курс заочного навчання) хімічного факультету, що спеціалізуються на кафедрі хімічної метрології, а також як розділ курсу “Методи контролю довкілля” для студентів екологічного факультету Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна.

Розробка нових і модернізація відомих інструментальних оптичних та електрохімічних методів та методик вимірювання складу фізико-хімічних систем була, і залишається в сфері особливої уваги співробітників кафедри хімічної метрології вже на протязі майже пів століття.

В лабораторних роботах, які наведено в цьому посібнику використано результати досліджень авторів та їх наукових керівників – завідувачів кафедри хімічної метрології – М.П. Комаря, І.Г. Перькова з аспірантами та співробітниками

На розі 60-х—70-х під керівництвом М.П.Комаря була виконана і захищена кандидатська дисертація В.П. Самойловим, яка є класичним дослідженням в галузі вивчення випадкових похибок спектрофотометрії. В 80-ті роки систематичні похибки спектрофотометрії, зумовлені розсіяним світлом в оптичній системі монохроматора спектрофотометра були досліджені і опубліковані у співавторстві Перькова І.Г та Дрозда А.В. В останні роки розроблено методики дослідження, які дозволяють виявити в робочому діапазоні однорідну область вимірювань світлопоглинання

В 70-80-і роки під керівництвом Перькова І.Г. були розроблені методи оптимізації та обробки аналітичних сигналів у багатокомпонентній спектрофотометрії. 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, як ефективний органічний реагент для одночасного екстракційно-спектрофотометричного визначення катіонів d-елементів було використано в декількох кандидатських дисертаціях. Одну з таких публікацій покладено в основу лабораторної роботи з спектрофотометричного визначення іонів Феруму в котлових водах.

Методика екстракційно-фотометричного визначення аніонних поверхнево-активних речовин різних класів є

результатом НДР “Розробка методик визначення поверхнево-активних речовин в стічних і природніх водах”, виконаної за постановою ДКНТ СРСР в 1990-92 роках під керівництвом Дрозда А.В

При виконанні в 80-і роки господарчо-договірних робіт, пов’язаних з визначенням іонів лантанових в синтетичних металічних плівках флуориметричним методом звернули увагу на систематичні похибки, зумовлені ефектом внутрішнього фільтру. Після додаткових досліджень у співавторстві Перькова І.Г та Дрозда А.В було опубліковано спосіб одночасного кількісного аналізу багатокомпонентних сумішей в розчині спектрофлуориметричним методом. В лабораторній роботі зі флуориметрії використано результати цих досліджень.

Ще одна лабораторна робота базується на результатах господарчо-договірної роботи з розробки методик контролю складу технологічних тартратних розчинів хімічного міднення. Спосіб визначення концентрації сегнетової солі в розчинах хімічного міднення поляриметричним методом опубліковано в співавторстві Дрозда А.В., Перькова І.Г та представників головної організації досліджень.

Серед електрохімічних методів на кафедрі найбільш інтенсивно розвивається потенціометрія.

В 60 — 70 -і роки 20 століття проф. М.П.Комарь розробив метод вимірювання констант протонування з використанням потенціометричних вимірювань. В ці ж роки на кафедрі було захищено більше 10 кандидатських дисертацій, присвячених вимірюванню констант рівноваги з використанням потенціометричного методу. Серед здобувачів кандидатського ступеня був і співавтор навчального посібника В.В. Мельник.

Кулонометричний метод аналізу отримав розвиток на кафедрі в останні 10 років. Об’єднання кулонометрії з використанням платинових електродів і спектрофотометрії забезпечило підвищення селективності та чутливості визначення іодид- та бромід-іонів (кандидатська дисертація одного зі співавторів навчального посібника Лобойченко (Білик) В.М.) Результати досліджень використано в лабораторній. роботі “Визначення концентрації йодид- та бромід – іонів при сумісній присутності методом прямої потенціостатичної кулонометрії на Pt електродах”.

Серед електрохімічних методів аналізу різних об'єктів значиме місце належить вольтамперометрії, і особливо вольтамперометрії на ртутному капаючому електроді, за яким зберегли назву “полярографія”. За допомогою полярографії контролюють іонний вміст компонентів в об'єктах довкілля. На кафедрі хімічної метрології теоретичний курс вольтамперометрії традиційно вивчається і в загальному курсі, і в спеціальному. Для практичного закріплення курсу пропонується лабораторна робота «Визначення масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) методом перемінно-струмової полярографії». Методику взято з матеріалів докторської дисертації професора кафедри екологічної освіти та екологічної безпеки О.Є. Васюкова.

В зв'язку з тим, що в останні роки в сфері державного нагляду значно виросли вимоги до методик виконання вимірювань (МВВ), тексти методик кількісного фізико-хімічного аналізу повинні містити вичерпну інформацію про умови проведення та метрологічні характеристики вимірювань. Як відповідь на ці вимоги ряд лабораторних робіт з застосуванням різних фізико-хімічних методів наведено у вигляді, що відповідають міждержавному стандарту ГОСТ 8.010.

Метрологічна атестація методик виконання вимірювань до цього часу методично забезпечена недостатньо як в сфері вимірів (промислових, господарчих, екологічних) так і в сфері підготовки кваліфікованих спеціалістів. Саме тому в Додаток Підручника ми ввели методичні рекомендації до складання програми атестації МВВ та приклад такої програми для методики визначення масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) методом перемінно-струмової полярографії, яка атестована Держспоживстандартом України.

## **Вступне слово**

### **Основні ознаки методики виконання вимірювань фізико-хімічними методами**

Поняття методика виконання вимірювань (МВВ) включає сукупність процедур і правил, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань з потрібною похибкою [1].

Документально оформлена послідовність процедур і правил – це текст МВВ. Нормативні документи регламентують правила формування тексту. Основна ознака тексту МВВ – присутність вичерпної інформації, щодо виконання вимірювань [2].

Назва МВВ містить назву методу визначення та назву компонента, що визначають: «Фотометричне визначення Ніколу в ливарних алюмінієвих стопах (сплавах)», «Флуориметричне визначення берилію в термостійких бронзах» або «Визначення Ніколу в ливарних алюмінієвих стопах фотометричним методом», «Визначення берилію в термостійких бронзах флуориметричним методом».

В розділі 1 МВВ звичайно вказують загальні відомості: призначення, галузь застосування (назву об'єкта аналізу та при необхідності його характеристику), принцип методу аналізу, діапазон вимірювань, характеристики вибіркості вимірювань.

В розділі 2 МВВ наводять норми похибок вимірювань або приписані характеристики похибок вимірювань з обов'язковим посиланням на нормативний документ в якому вони приводяться.

В розділі 3 вказують засоби вимірювальної техніки, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали, інші засоби вимірювальної техніки з метрологічними характеристиками та допоміжні пристрої, реактиви та матеріали з показниками якості не нижчими за установлені цією МВВ, державні стандартні зразки складу, якщо вони існують для вказаного об'єкта і передбачається їх використання. В переліку хімічних реактивів і матеріалів вказують позначення державних стандартів або технічних умов.

Усі засоби вимірювальної техніки мають бути повірені або атестовані в установленому порядку.



Розділ 4 містить опис методу вимірювань та особливості його реалізації в методиці, обґрунтовується можливий вплив інших компонентів об'єкта та спосіб його усунення, вказуються норми витрат робочого часу на аналізи

Розділ 5 регламентує вимоги безпеки при реалізації вимірювань за цією МБВ. Обов'язкове посилання на державні та галузеві нормативні документи, інструкції з охорони праці та інструкції щодо заходів пожежної безпеки для фахівців вимірювальної лабораторії, які використовують цю МБВ, а також вимоги експлуатаційної документації на засоби вимірювальної техніки та допоміжні пристрої, вказують ГДК шкідливих речовин у повітрі робочої зони встановлені за ДСТУ (або ГОСТ).

В розділі 6 вказують вимоги до кваліфікації операторів, в розділі 7 умови виконання вимірювань. В останньому вказують температуру оточуючого повітря, атмосферний тиск, відносну вологість повітря, напругу в електричній мережі.

В розділі 8 – «Підготовка до виконання вимірювань» виділяють підрозділи: приготування розчинів, приготування градуювальних розчинів, підготовку приладів до роботи, встановлення градуювальної характеристики, відбір проб, пробопідготовку. Всі ці підрозділи містять методики приготування буферних розчинів, розчинів реактивів для підготовки проби, стандартних розчинів для градуювання, обов'язково вказують термін придатності кожного розчину. Вказують послідовність процедур при вимірюванні градуювальних характеристик, наводять обов'язкове посилання на нормативний документ, що регламентує відбирання проби, підкреслюють (в разі потреби) необхідність консервування проби.

Розділ 9 «Виконання вимірювань» містить методику проведення вимірювань: послідовні операції у взаємодії перетвореної і підготовленої проби з розчинами, посудом, приладами і нарешті безпосередньо вимірювання аналітичного сигналу.

В розділі 10 наводять алгоритм обробки та оформлення результатів вимірювань, формулу за якою розраховують результати, норматив оперативного контролю

збіжності, формулу для розрахунку границі абсолютної похибки.

В розділі 11 наводять інформацію про контроль збіжності вимірювань і норматив оперативного контролю збіжності для двох повторних вимірювань та заданій довірчої ймовірності, алгоритм контролю стабільності градуувальної характеристики.

В останньому 12-му розділі МВВ приводять перелік нормативних посилань.

Звичайно всі вимоги до тексту методики можна задовольнити тільки після її метрологічної атестації.

В навчальному посібнику опис методик визначення компонентів виконано там де можливо з врахуванням нормативних вимог. Методики вимірювання додаткових характеристик методів та приладів ( методики досліджень ) наведено без нормативних деталей.

1.ДСТУ 2681-94 МЕТРОЛОГІЯ. Терміни та визначення

2. ГОСТ 8.010-99. Межгосударственный стандарт. Методики выполнения измерений. Основные положения

*Автори*

## 1. Електрохімічні методи аналізу

Беручи до уваги рівняння закону Ома ( $U=I \times R$ ), звертаємо увагу на той факт, що для електричного струму можна вимірювати напругу ( $U$ ), силу струму ( $I$ ), опір ( $R$ ).

Аналітичним сигналом ( $AC$ ) електрохімічних методів є:

- напруга або різниця потенціалу ( $E$ ),
- струм ( $I$ ) або його інтегральна величина у часі - кількість електрики ( $Q = I \times t$ ),
- сумісне вимірювання величини струму та різниці потенціалу ( $E, I$ ),
- опір ( $R$ ).

Класифікуючи електрохімічні методи, звичайно виділяють: потенціометричні ( $AC = E$ ), кулонометричні ( $AC = Q$ ) та електрогравіметричні ( $AC = m$ ), вольтамперометричні ( $AC = I(E)$ ). Кожен з цих методів має кілька різновидів – див. окремі розділи посібника.

Електрохімічні методи класифікують як статичні або динамічні. В статичних методах струм через електрохімічний ланцюг наближається до нуля.

Потенціометричні методи відносять до статичних, а вольтамперометрію та кулонометрію – до динамічних.

Серед інших електрохімічних методів виділяють кондуктометрію ( $AC = R$ ) – вимірювання електропровідності. Метод має обмеження при застосуванні в аналізі в зв'язку з проблемою виділення внеску компоненту, що визначають, в загальний аналітичний сигнал. Тому вимірювання електропровідності застосовується при фізико-хімічних дослідженнях розчинів електролітів, при детектуванні в іонній хроматографії, а також при вимірюванні загальної електропровідності розчинів в технологічних або побутових сферах.

## 1.1. Потенціометричний метод аналізу (Мельник В.В.)

### 1.1.1 Теоретичні основи потенціометрії

Для вирішення аналітичної задачі потенціометричні вимірювання можна проводити двома способами. Перший спосіб - *пряма потенціометрія*, полягає в тому, що в розчин, який досліджується, занурюють необхідний індикаторний електрод і вимірюють його потенціал відносно електрода порівняння, найчастіше хлоридсрібного. Потім за градувальним графіком, побудованому в координатах  $E - pc$  ( $c$  - концентрація стандартних розчинів іона, який визначають), знаходять концентрацію іона, що визначають у розчині, який аналізують.

Другий спосіб полягає в вимірюванні потенціалу індикаторного електрода в процесі хімічної реакції між іоном, що визначають та відповідним титрантом. За кривою титрування можна знайти об'єм титранта, що необхідний для досягнення кінцевої точки титрування, і обчислити концентрацію іона, який визначають. Цей спосіб називають *потенціометричним титруванням*.

З рівняння Нернста випливає, що рівноважний потенціал  $E_p$  залежить від співвідношення активностей (концентрацій) окисненої і відновної форм окисно-відновної пари, тобто є функцією складу розчину:

$$E_p = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1)$$

Залежність (1) и покладено в основу потенціометрії.

Рівноважним називають потенціал, який набуває ізольований електрод при зануренні в розчин для аналізу. Тому вимірювання потенціалу необхідно проводити в умовах, максимально наближених до термодинамічних: при відсутності струму у зовнішньому ланцюгу комірки ( $I=0$ ) через час, необхідний для встановлення рівноваги. Тільки за таких умов можна розглядати склад розчину, що аналізують, за вимірним потенціалом електрода.

## Вимірювання потенціалу

Прилад для вимірювання потенціалу – потенціометр було запропоновано Поггендорфом (1841). Схему потенціометру наведено на мал. 1. У верхньому контурі безперервно тече струм від батареї. Це спричиняє падіння напруги між точками *A* і *B*. За законом Ома з урахуванням того, що опір вздовж *A B* змінюється лінійно, можна записати:

$$E_{AB} = IR_{AB} = rIl_{AB},$$

$$E_{AC} = IR_{AC} = rIl_{AC}.$$

Звідси отримаємо

$$E_{AC} = E_{AC}(l_{AC} / l_{AB}).$$

Із цього рівняння слідує, що при  $E_{AC} = E_x$  або  $E_{AC} = E_{ст}$  струм в нижньому контурі не протікає.

Якщо в ланцюг введено стандартну комірку  $E_{ст}$ , то

$$E_{ACст} = E_{ст} = E_{AB}(l_{ACст} / l_{AB});$$

якщо ключем  $\Pi$  введено комірку, що вимірюють  $E_x$ , то

$$E_{ACx} = E_x = E_{AB}(l_{ACx} / l_{AB}).$$

Із цих рівнянь можна отримати, що

$$E_x = E_{ст}(l_{ACx} / l_{ACст}),$$

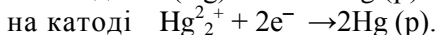
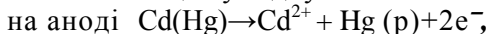
де  $l_{ACx}$  та  $l_{ACст}$  — ділянки лінійного опору, які відповідають збалансованому ланцюгу (струм в нижньому контурі відсутній), який складається з  $E_x = E_{ст}$ . Отже, для визначення  $E_x$  необхідно знати потенціал стандартного елемента  $E_{ст}$  та виміряти  $l_{ACx}$  та  $l_{ACст}$ .

Для зручності вимірювання шкалу градуюють безпосередньо в Вольтах. В якості стандартного елемента з відомою ЕРС використовують елемент Вестона (рис. 1.2), схематично його можна представити так:



де анод — амальгама кадмію, катод — металічна ртуть.

При замкненні ланцюгу відбуваються напівреакції:



При 25<sup>0</sup>С ЕРС елемента Вестона дорівнює 1,0183 В

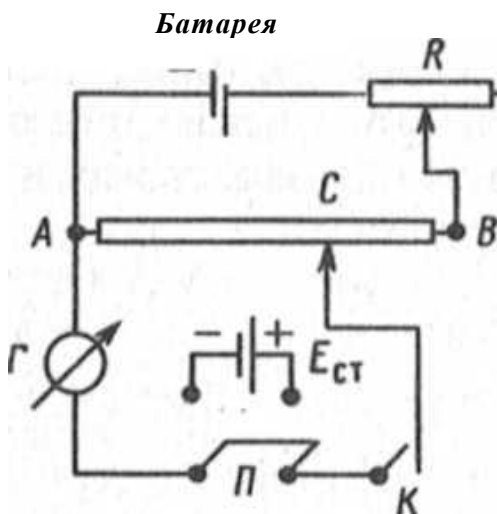


Рис 1.1. Схема потенціометра: *AB*—лінійний дільник напруги; *C* ковзаючий контакт; *R* - опір для градуювання *AB*; *П*—подвійний двохполюсний ключ для введення в ланцюг елементу, який випромінює ( $E_x$ ) або стандартного елементу ( $E_{ст}$ ); *K* — телеграфний ключ для короткочасного замкнення ланцюгу

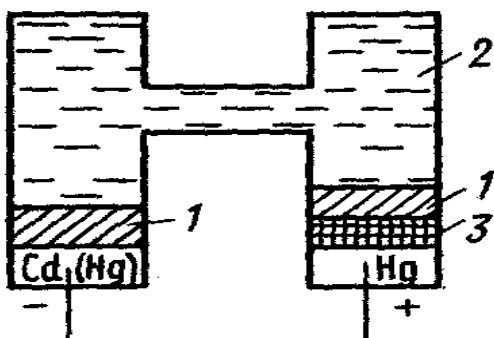


Рис 1.2. Елемент Вестона:  
1- кристали  $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ ;  
2- насичений розчин  $CdSO_4$ ;  
3- шар  $Hg_2SO_4$  (т)

Для градуювання шкали в ланцюг за допомогою ключа *П* (див. рис.1.1) вводять елемент Вестона  $E_{ст}$  та встановлюють ковзаючий контакт *C* на відмітку 1,0183 В. Періодично замикаючи на короткий час телеграфний ключ *K*, регулюють величину опору *R* так, щоб гальванометр показав відсутність струму в нижньому контурі ланцюгу. Тепер можна перейти до вимірювання потенціалу комірки  $E_x$ . Для цього, не порушуючи балансування ланцюгу, ключ *П* переводять в положення, що включає комірку  $E_x$  в ланцюг. Періодично замикаючи на короткий час ключ *K*, переміщують ковзаючий контакт *C* до тих пір, поки

гальванометр не буде показувати відсутність струму в нижньому контурі ланцюгу. Оскільки шкала  $АС_x$  градуйована в вольтах, залишається тільки записати показники.

Точність вимірювання потенціалу за допомогою потенціометру головним чином залежить від чутливості гальванометра: чим менший струм здатний визначити гальванометр, тим вища точність. При вимірюванні потенціалів комірок з високим опором гальванометр замінюють електронним підсилювачем. Підсилений струм, що тече в незбалансованому ланцюгу, потім детектують за шкалою міліамперметра. Такі потенціометри, які мають електронний підсилювач струму, називають рН-метрами (ці прилади дають змогу швидко і точно вимірювати потенціал). Шкали цих приладів градуйовані в мілівольтах (мВ) та в одиницях рН. До приладу додається набір індикаторних електродів (платинові, скляні) та електроди порівняння (каломельні та хлоридсрібні).

### Типи електродів [3]

**Індикаторні електроди.** Індикаторними електродами для потенціометричних вимірювань можуть бути *металічні* та *мембранні* (йоноселективні) електроди. Для металічних електродів характерна електронна провідність, для мембранних— іонна.

**Металічні електроди.** Розрізняють *активні* та *інертні* металічні електроди. Активні металічні електроди виготовляють з металів Ag, Си, Cd, Pb, які утворюють відновлену форму оборотної окисно-відновної напівреакції. Будь-який з таких електродів в розчині, який містить власні йони, набуває потенціал, який змінюється при зміні активності цих іонів. Наприклад, залежність потенціалу срібного електроду від активності іонів  $Ag^+$  в відповідності з рівнянням оборотної напівреакції  $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$  виражається рівнянням Нернста:

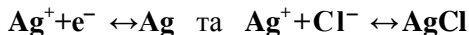
$$E = E^0_{Ag^+ / Ag} + 0,059 \lg a_{Ag^+}$$

Це означає, що за виміряним потенціалом срібного електроду можна робити висновки про активність іонів  $Ag^+$  у розчині. Електроди, подібні до срібного, потенціал яких

залежить від активності власних іонів у розчині, називають *електродами I роду*.

Активні металічні електроди можна застосовувати для визначення не тільки власних іонів, але і для визначення аніонів, що утворюють з цими йонами малорозчинні або комплексні сполуки.

Наприклад, якщо срібний електрод занурити в розчин, який містить  $\text{Cl}^-$  -іони, то в відповідності з рівняннями



потенціал срібного електроду буде залежати від активності  $\text{Cl}^-$  - іонів:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg \frac{k_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} =$$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg K_{\text{AgCl}} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,0591 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Електроди, потенціали яких залежать від активності іонів, що утворюють малорозчинні сполуки, називають *електродами II роду*. Такі електроди є електродами порівняння.

*Інертні металічні електроди* виготовляють з платини або золота. Їх потенціали залежать від співвідношення активностей окисненої або відновленої форм напівреакції. Наприклад, потенціал платинового електроду, зануреного в розчин, що містить іони  $\text{Fe(III)}$  та  $\text{Fe(II)}$ , в відповідності з рівнянням Нернста

$$E = E^0_{\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}} + 0,0591 \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$$

залежить від співвідношення активностей  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ . Вимірюючи потенціал електроду, можна прослідкувати за зміною співвідношення  $a_{\text{Fe(III)}} / a_{\text{Fe(II)}}$  при проходженні будь-якої хімічної реакції за участю  $\text{Fe(III)}$  або  $\text{Fe(II)}$ . Тому такий електрод можна використовувати для потенціометричного титрування  $\text{Fe(III)}$  або  $\text{Fe(II)}$ .

**Іоноселективні електроди.** Найважливішою складовою частиною іоноселективного електроду є *напівпроникаюча мембрана*. Це тонка плівка, що



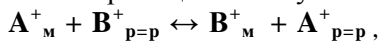
відокремлює внутрішню частину електроду (внутрішній розчин) від розчину, який аналізують, і, має здатність пропускати йони тільки одного знака заряду (катиони або аніони). В багатьох випадках ці мембрани проникні переважно для іонів тільки одного виду в присутності інших іонів того ж знака заряду. Можна, наприклад, виготовити електрод для визначення іонів  $\text{Na}^+$  в присутності іонів інших лужних металів.

Розташуємо напівпроникну мембрану між двома розчинами з різними концентраціями іона  $\text{A}^+$ . Один з таких розчинів — той, що аналізують (або зовнішній) має концентрацію  $c_1$ , інший - стандартний (або внутрішній)  $c_2$ . На зовнішній та внутрішній поверхнях мембрани буде відбуватися обмін іонами, тобто іони з розчину будуть проникати в фазу мембрани. Із-за того, що активності іонів в розчині та у фазі мембрани різні, на обох поверхнях мембрани виникнуть граничні потенціали  $E_1$  та  $E_2$  (рис. 1.3). Якщо у зовнішній та внутрішній розчини занурити електроди порівняння, то можна виміряти різницю потенціалів  $\Delta E$ , яка дорівнює мембранному потенціалу  $E_m$ :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0,0591 \lg(a_1 / a_2).$$

Оскільки активність іонів  $\text{A}^+$  у внутрішньому розчині постійна, то  $E_m \cong \text{const} + 0,0591 \lg a_1$ , тобто потенціал мембранного електроду залежить від активності іонів  $\text{A}^+$  в розчині, який аналізують.

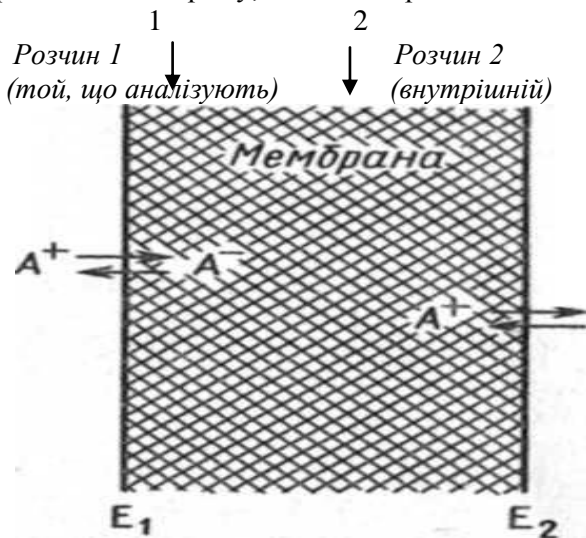
Якщо розчин, що аналізують разом з іонами, що визначаються ( $\text{A}^+$ ), містить і інші іони, то необхідно врахувати їх вплив на потенціал мембранного електроду. В цьому випадку можлива реакція обміну



в результаті якої сторонні іони  $\text{B}^+$  проникають в фазу мембрани. Глибина протікання цієї реакції описується константою рівноваги, яку називають *константою обміну*  $K_{\text{A-B}}$ , яка залежить від природи мембрани та іонів  $\text{B}^+$ :

$$K_{\text{A-B}} = \frac{a_{\text{A}^+} a_{\text{B}^+(\text{м})}}{a_{\text{A}^+} a_{\text{B}^+}}.$$

Проникнув в мембрану, іони рухаються в ній із-за різниці рухомостей іонів у фазі мембрани  $U_A$  і  $U_B$  виникає дифузійний потенціал, який робить вклад в потенціал мембранного електроду, який вимірюють.



*Мембранний електрод*

Рис. 1.3. Мембранний електрод: електрод порівняння  
(1 - зовнішній, 2 - внутрішній)

Потенціал електроду з мембраною, яка реагує на присутність в розчині іонів  $A^+$  та  $B^+$ , описують за рівнянням

$$E_m = \text{const} + 0,0591 \lg (a_A + K_{A-B} \frac{U_B}{U_A} a_B), \quad (1.2)$$

де  $a_A$  — активність іонів, які визначають  $A^+$ ;  $a_B$  — активність сторонніх іонів  $B^+$ ;  $U_A$  та  $U_B$  — рухомості іонів  $A^+$  і  $B^+$  у фазі мембрани;  $K_{A-B}$  — константа обміну.

Величину  $K_{A-B} \frac{U_B}{U_A}$  називають *потенціометричним*

*коефіцієнтом селективності*,  $k_{A,B}$  відбиває відносний вплив іонів  $B^+$  на потенціал електроду, селективного до іонів  $A^+$ , і характеризує здатність електроду розрізняти наявні в розчині іони  $A^+$  и  $B^+$ .

Рівняння (1.2) можна записати так:

$$E_m = \text{const} + 0,0591 \lg (a_A + k_{A,B} a_B),$$

що справджується для однозарядних іонів  $A^+$  і  $B^+$ . Для іонів  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , ... із зарядами  $z_A$ ,  $z_B$ ,  $z_C$ , ... залежність потенціалу мембранного електроду виражають рівнянням, яке запропонував Б. В. Нікольський, його називають модифікованим рівнянням Нернста:

$$E_m = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg [a_A + k_{A,B} (a_B)^{z_A/z_B} + k_{A,C} (a_C)^{z_A/z_C} + \dots]$$

Головні характеристики іоноселективного електроду — інтервал виконання електродної функції, селективність та час відгуку.

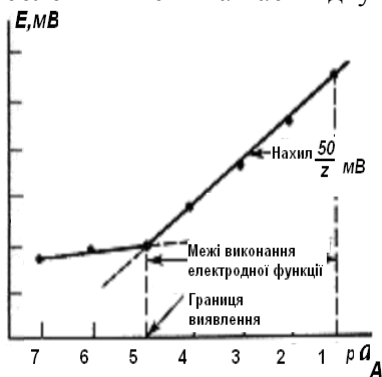


Рис. 1.4 Інтервал виконання електродної функції та границя визначення іоноселективного електроду

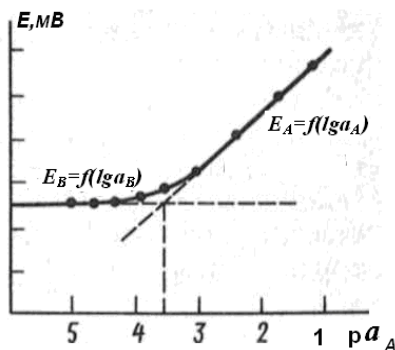


Рис. 1.5 Визначення коефіцієнту селективності.

*Інтервал виконання електродної функції* відносно іона  $A$ , який визначають, характеризується довжиною лінійної ділянки залежності потенціалу електроду від логарифма активності (концентрації) іона  $A$ . Якщо ця залежність має кутовий коефіцієнт (при  $25^\circ\text{C}$ ), близький до  $59,16/z_A$  мВ/ра $_A$ , то електрод виконує функцію Нернста в даному інтервалі активностей. Протяжність лінійної ділянки та близькість кутового коефіцієнту до теоретичного залежать від природи мембрани. При низьких концентраціях (для дуже гарних електродів при концентрації близько до  $10^{-7}$  моль/л) спостерігається відхилення від лінійної залежності, тобто електрод

втрачає електродну функцію. Точка переходу на графіку (мал. 4) характеризує границя визначення за допомогою даного електроду.

*Селективність електроду* відносно іона А, що визначається, в присутності стороннього іону В характеризується потенціометричним коефіцієнтом селективності  $k_{A,B}$ . Якщо  $k_{A,B} < 1$ , то електрод селективний відносно іона А; якщо  $k_{A,B} > 1$ , то відносно іона В.

Для визначення коефіцієнту селективності іоноселективного електроду вимірюють потенціал цього електроду в розчинах з постійним вмістом стороннього іона В та змінним вмістом іона А. На мал. 5 наведено залежність потенціалу електроду від активності іона А, який визначають. При зменшенні активності А спостерігається відхилення від лінійної залежності, і в певний момент потенціал електроду перестає залежати від активності іонів А. Це означає, що електрод перестає виконувати електродну функцію відносно іонів А і не відрізняє їх від іонів В. Оскільки активність іонів В у розчині постійна, потенціал електроду з того моменту не змінюється.

У точці перетину лінійних ділянок  $E_A = E_B$ :

$$k_{A,B} = a_A / a_B^{z_A/z_B}$$

Чим менше  $k_{A,B}$ , тим вище селективність електроду відносно іона А. З рис.1.5 видно, що при  $z_A = z_B$  і  $C_B = 0,1$  моль/л для електроду, який розглядають:  $k_{A,B} = 10^{-3,5} / 10^{-1} = 10^{-2,5}$

При використанні вимірювань в області близьких вкладів в АС обох компонентів (поблизу точки перетину лінійних ділянок) використовують рівняння:

$$k_{A,B} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}} (a_A^{-1} \cdot 10^{\frac{(E_i - E^0)z_A}{0.059}} - 1)$$

*Час відгуку* іоноселективного електроду характеризує час досягнення постійного потенціалу електроду. Чим менше час відгуку, тим кращий електрод. Час відгуку може коливатися від секунд до декількох хвилин. Це залежить від природи мембрани, а також від методики вимірювання, тобто від того, переносять електрод з більш розве-

деного розчину в більш концентрований або навпаки. Для більшості електродів потенціал електроду за 1 хв. досягає >90% від кінцевої величини.

### Класифікація іоноселективних електродів

В залежності від того, який матеріал використовують для виготовлення, розрізняють тверді, скляні та рідкі мембрани.

*Тверда мембрана* — це маленький диск або пігулка з монокристалічного (наприклад,  $\text{LaF}_3$ ) або порошкового (наприклад,  $\text{Ag}_2\text{S}$  або суміш  $\text{Ag}_2\text{S}$  і  $\text{AgBr}$ ) матеріалу з іонною провідністю. Електроди з мембранами на основі таких матеріалів мають низьку границю визначення (вона визначається найнижчою розчинністю матеріалу мембрани) і високою селективністю. Кращі представники цього класу електродів фторид-селективний з мембраною з монокристалу  $\text{LaF}_3$  та електрод з мембраною з  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

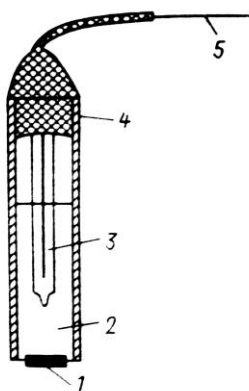


Рис.1.6. Фторид- селективний електрод:  
1— пластина з  $\text{LaF}_3$  ;  
2—внутрішній стандартний розчин  $\text{NaF} + \text{NaCl}$ ; 3 — внутрішній електрод;  
4 — ізоляція;  
5 — струмовідвід

*Фторид-селективний електрод* (рис. 1.6) виконує функцію Нернста в інтервалі рF від 0 до 6. Визначенню фторида не заважають навіть 1000-кратна кількість більшості сторонніх іонів. Дуже заважають тільки  $\text{OH}^-$  - іони (вважають, що це із-за реакції  $\text{LaF}_3 + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{F}^-$ ), тому електрод не можна застосовувати в лужному середовищі. В дуже кислих розчинах електродна функція порушується внаслідок реакції утворення малодисоційованої  $\text{HF}$ .

Фторид-селективний електрод багато років випускає промисловість і його застосовують для визначення фтора в різноманітних об'єктах (грунт, попіл рослин, мінерали, води, повітря, харчові продукти, біологічні рідини, зубна емаль). На основі цього електроду створено автоматичний датчик для контролю процесу фторування питної води.

Добрим матеріалом для виготовлення твердих мембран є  $\text{Ag}_2\text{S}$ , оскільки він характеризується малою розчинністю ( $K_s \sim 10^{-51}$ ), доволі низьким електричним опором та високою стійкістю до дії окисників та відновників. Функція Нернста електроду в розчинах аргентум нітрату виконується в межах  $p\text{Ag}$  від 0 до 7. Цей електрод можна використовувати для визначення і сульфід-іонів, його потенціал визначається рівнянням

$$E = \text{const} - \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{S}^{2-}},$$

в сильно лужному середовищі ця

залежність має нахил 29,6 мВ/ $p\text{Ag}$  в межах  $p\text{S}$  від 2 до 6. Завдяки низькому електричному опору  $\text{Ag}_2\text{S}$  часто використовують як інертну матрицю для створення електродів на основі сумішей; наприклад,  $\text{AgBr}$  і  $\text{Ag}_2\text{S}$  для визначення бромід-іонів або  $\text{CuS}$  і  $\text{Ag}_2\text{S}$  для визначення іонів купруму (II). Іноді такі електроди виготовляють без внутрішнього розчину (рис.1.7), що зручно на практиці. Такі електроди називають *твердотілими*.

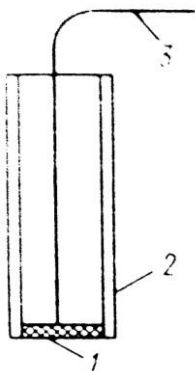


Рис. 1.7. Твердотілий бромід-селективний електрод із мембраною з суміші  $\text{AgBr}$  і  $\text{Ag}_2\text{S}$ : 1 – мембрана; 2 – тефлоновий корпус; 3 – струмовідвід

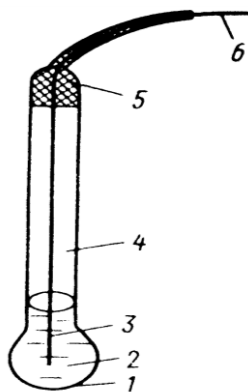


Рис. 1.8. Сляний електрод для вимірювання рН: 1 – сляна рН-чутлива мембрана; 2- 0,1 М розчин  $\text{HCl}$ , насичений  $\text{AgCl}$ ; 3 – срібний дріт; 4 – сляна трубка; 5 – ізоляція; 6 – струмовідвід

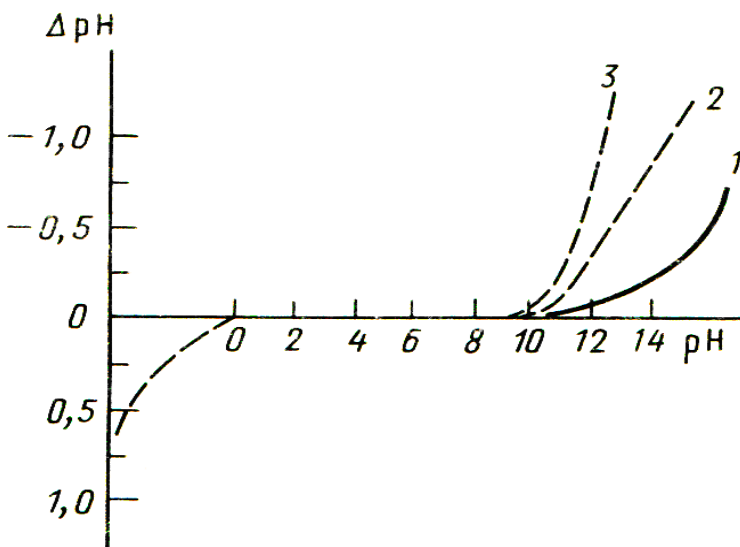


Рис. 1.9. Похибка вимірювання рН скляним електродом в залежності від сорту скла: 1 – Бекман Е; 2 – Бекман GP; 3 – Коркінг 015

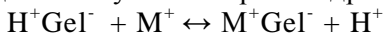
Скляні мембрани виготовляють із спеціального скла. Їх склад підбирають таким чином, щоб мембрана виявляла підвищену селективність до іону, який визначають. Першим електродом зі скляною мембраною був електрод, селективний відносно  $\text{H}^+$  - іонів, який витіснив всі інші електроди, які використовували для вимірювання рН. Потім були створені скляні електроди для визначення інших іонів ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ). Скляний електрод для вимірювання рН зображено на рис.1.8. Головна його частина — тонка скляна мембрана у вигляді кульки, яка припаяна до скляної трубки. Для виготовлення мембрани найчастіше використовують скло, що містить 22%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6%  $\text{CaO}$ , 72%  $\text{SiO}_2$ . Всередину кульки наливають 0,1 М розчин хлоридної кислоти, насичений аргентум хлоридом, і вставляють срібний дріт, який є внутрішнім електродом порівняння.

Структуру скла складає решітка з атомів Оксигену, які пов'язані один з одним через атоми Силіцію. Силіцій пов'язаний з чотирма атомами Оксигену, а Оксиген бере участь в двох групах  $\text{SiO}_4$ , тому утворюється тривимірна решітка. Порожнини в ній зайняті катіонами, які утримуються за рахунок електростатичних взаємодій з киснем. Чим вище заряд катіона, тим міцніше він утримується, тому в реакції обміну з протонами, яка відбувається при гідратації скла, здатні брати участь практично тільки однозарядні катіони.

Якщо скляний електрод довгий час витримати в воді, то на обох поверхнях мембрани утворюється тонкий шар ( $\sim 10^{-4}$  мм) гідратованого гелю. Всі порожнини займають іони  $\text{H}^+$ , які витіснили іони натрію, що там знаходились. Потенціал добре вимоченого скляного електроду описують рівнянням

$$E = 0,05911 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Це означає, що електрод має водневу функцію і його можна використовувати для вимірювання рН. Однак треба пам'ятати, що і в дуже кислому і в дуже лужному середовищі електрод дає неправильні результати, так як спостерігається велика похибка ( $\Delta \text{pH}$ ) вимірювань (рис.1.9). У сильно лужному середовищі занижені результати пояснюють впливом іонів лужних металів внаслідок реакції обміну на поверхні гідратованого геля:



скло    розчин    скло    розчин

Константа рівноваги цієї реакції  $K_{\text{H-M}}$  залежить від сорту скла, тому мембрани із різних видів скла будуть характеризуватися різними коефіцієнтами селективності

$$k_{\text{H-M}} = K_{\text{H-M}} \frac{U_{\text{M}}}{U_{\text{H}}}.$$

Похибка вимірювання рН лужних розчинів також буде залежати від сорту скла (мал. 9).

*Рідкі мембрани* готують так: розчиняють органічну іонну сполуку (наприклад, кальцієву сіль естеру ортофосфатної кислоти) або нейтральну (наприклад, валіноміцин) сполуку в органічному розчиннику. Цей



розчин наносять на пористий полімерний носій. За конструкцією електрод із рідкою мембраною (мал. 10) схожий на скляний. Найважливіші представники електродів із рідкою мембраною - Са-селективний електрод на основі кальцієвої солі естеру ортофосфатної кислоти  $[(RO)_2POO]_2Ca$  (R містить від 8 до 16 атомів С) і К-селективний електрод на основі валіноміцина.

Існують ще *ферментні електроди*. У відповідності із рекомендаціями ІЮПАК ферментний електрод - іоноселективний електрод, що покритий шаром ферменту, який викликає реакцію органічної або неорганічної речовини (субстрату) з утворенням частинок (іонів, молекул), що зумовлюють відгук електроду.

В основі роботи ферментного електроду є ферментативна реакція:

Речовина, що визначається (субстрат)  $\xrightarrow{\text{Фермент}}$  Продукти (молекули, іони)

В результаті утворюється частинка, за зміною концентрації якої можна прослідкувати за допомогою іоноселективного електроду. Кожний фермент каталізує тільки один тип реакції, тому ферментні електроди мають високу селективність.

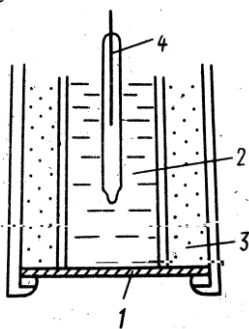


Рис. 1.10. Іоноселективний електрод з рідкою мембраною: 1 — мембрана; 2 — внутрішній стандартний розчин; 3 — іоніт; 4 — внутрішній електрод

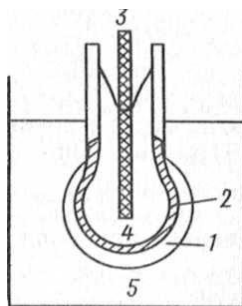
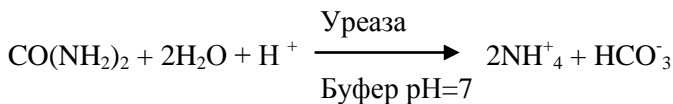


Рис. 1.11. Ферментний електрод для визначення карбаміду: 1—гель, який містить фермент уреазу; 2— скляна мембрана, селективна до  $NH_4^+$ -іонів; 3- внутрішній електрод; 4- внутрішній стандартний розчин  $NH_4^+$ ; 5- субстрат

Для прикладу розглянемо електрод на основі ферменту уреази для визначення карбаміду  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (мал. 11). У шарі гелю, що містить уреазу, відбувається реакція:



Концентрацію  $\text{NH}_4^+$  – іонів, що утворюються, вимірюють за допомогою  $\text{NH}_4^+$ - селективного електроду. При постійній активності ферменту потенціал цього електроду є функцією логарифма концентрації  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

### **1.1.2. Лабораторна робота 1.1 Визначення коефіцієнту селективності іон-селективного електроду**

**Мета роботи:** Засвоїти метод визначення коефіцієнту селективності іон-селективного електроду.

Однією з найважливіших характеристик іон-селективного електроду є коефіцієнт селективності  $K_{\text{м. х.}}$ . Він показує, на яке значення потрібно помножити активність йонів, які заважають, щоб отримати на індикаторному електроді таку ж зміну потенціалу, як для йонів, що визначаються. При цьому активність йонів, що заважають і визначаються, рівні. Тобто коефіцієнт селективності вказує на можливість роботи електроду в присутності йонів, які заважають. Чим менше значення коефіцієнту селективності, тим із більшою вибірковістю по відношенню до йонів, що визначаються, в присутності йонів, які заважають, працює даний електрод.

Для вивчення селективності електроду використовують метод, що рекомендовано комісією IUPAC. Відповідно цьому методу готують серію стандартних розчинів іона, що визначається, на фоні постійної концентрації йона, який заважає. Для іон-селективних електродів різних типів вивчають вплив йонів, що заважають, на які вказує викладач.

**Виконання роботи.** Готують  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  розчин солі йона (використовуючи точну наважку), що визначається, на фоні певної концентрації йона, що заважає ( $\approx 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ). Із приготованого розчину методом послідовного розведення

готують стандартні розчини  $1.0 \times 10^{-1} \div 1.0 \times 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Розведення в кожному випадку виконують розчином з певною концентрацією ( $1.0 \times 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>) йона, що заважає. Реєструють залежність е.р.с. елемента, який складається з іон-селективного електрода та електрода порівняння, від концентрації йона, що визначається, та будують градувальний графік залежності  $E = f(-\lg c)$ .

Коефіцієнт селективності іон-селективного електрода по відношенню до іона, що заважає обчислюють як відношення мінімальної концентрації основного іона, при якому е.р. с. не залежить від концентрації іона, що заважає, до концентрації іона, який заважає.

**Реактиви та обладнання**

рН-метр рН-121 або іономір ЕВ-74;

Нітрат-селективний електрод;

Електрод хлор срібний;

Магнітна мішалка;

Мірні колби;

Стакани місткістю 50 см<sup>3</sup>;

Нітрат калію х.ч.;

Сульфат калію 1 моль/дм<sup>3</sup>розчин.

**Приклад.** Для обчислення коефіцієнта селективності нітрат-селективного електрода по відношенню до сульфат – іонів готують серію стандартних розчинів калію нітрату на фоні 0,1 моль/дм<sup>3</sup>розчину K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вимірюють е.р.с. елемента, який складається з нітрат-селективного електрода та електрода порівняння в кожному розчині. Будують градувальний графік (Рис. 12). Коефіцієнт селективності обчислюють за формулою:

$$K_{NO_3^-, SO_4^{2-}} = C_{NO_3^-} / \sqrt{C_{SO_4^{2-}}}$$

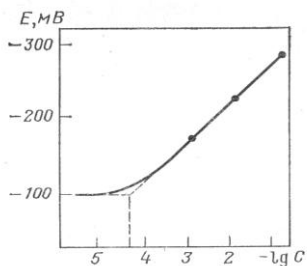


Рис. 1.12. Градувальний графік для нітрат селективного електрода. Для наведеного прикладу  $K_{NO_3^-, SO_4^{2-}} = 6 \cdot 10^{-5} / (10^{-1})^{1/2} = 1.9 \times 10^{-4}$

## Лабораторна робота 1.2

### ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОТОНУВАННЯ ОСНОВ БРЕНСТЕДА В РОЗЧИНАХ ФОНОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ (Метод М.П. Комаря)

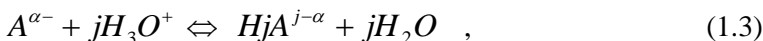
**Мета роботи:** Засвоїти метод дослідження процесів протонування основ Бренстеда в розчинах фонових електролітів.

Потенціометричний метод ґрунтується на використанні законів діючих мас, збереження заряду та початкової концентрації для рівноваг протонування  $A^{\alpha-} + jH^+ \rightleftharpoons H_j A^{j-\alpha}$ ,  $\beta_{Hj}$ . Принципова схема дослідження процесів протонування має наступний вигляд:

1. В широкому інтервалі іонних сил вимірюють змішані константи протонування  $\beta_{Hj}^*$ , які є добутками термодинамічної константи протонування  $\beta_{Hj}$ , коефіцієнта активності непротонованої частинки  $f_A$  і величини, оберненої до коефіцієнту активності  $j$  – протонованої частинки ( $\phi_{HjA}$ ).
2. Підібравши необхідну функціональну залежність між змішаною константою та іонною силою, інтерполюють цю залежність і знаходять термодинамічну константу як вільний член інтерполяційної формули. Використовуючи останню, обчислюють відношення коефіцієнтів активності.
3. Вимірюють будь-яким методом коефіцієнти активності незарядженої частинки (методом розподілу, розчинності та ін.).

4. Маючи коефіцієнти активності незарядженої частинки, послідовно розділяють відношення коефіцієнтів активності на складові і, таким чином, отримують коефіцієнти активності окремих частинок.
5. На всіх перерахованих етапах отримані результати обробляють за допомогою методів математичної статистики.

Дослідження протонування слабкої основи  $A^{\alpha-}$  можна здійснити шляхом рН-потенціометричного титрування розчину  $X_{\alpha}A$  розчином сильної кислоти НУ або титрування розчину слабкої кислоти  $H_{\alpha}A$  розчином сильної основи ХОН при постійній йонній силі, яку створюють добавками солі ХУ. При відсутності процесів полімеризації та інших ускладнень враховують рівновагу (1.3):



де  $j = 1, 2, \dots$ ,  $\alpha, \alpha'$  ( $\alpha' > \alpha$  для випадків утворення катіонної кислоти  $H_{\alpha'}A^{(\alpha'-\alpha)+}$ ).

Застосовуючи до (1.3) закони діючих мас, збереження заряду та початкової концентрації, отримуємо систему лінійних рівнянь:

$$\sum_{j=0}^{\alpha'} (\alpha - j - \bar{n}_i) (\varphi_{H_jA} \cdot l^{-j} \cdot \beta_{H_j}) \cdot h_i^j = 0, \quad (1.4)$$

де  $\beta_{H_j}$  – константа на  $j$ -му ступені протонування;  $\varphi_r = f_r^{-1}$  – обернені величини коефіцієнтів переходу активностей до рівноважних концентрацій відповідних частинок;  $l$  – активність води при йонній силі даного фону;  $\bar{n}$  – функція Б'єррума, яка характеризує ступінь утворення системи

$$\bar{n}_i = (\varphi_H \cdot h_i - \varphi_{OH} \cdot K_w \cdot h_i^{-1} + X \cdot w_i \cdot v_i^{-1}) \cdot (A v_i^{-1})^{-1} \quad (1.5)$$

При даній йонній силі вимірюються безпосередньо: початкова концентрація титранта ( $X^0$ ); початкова концентрація та об'єм кислоти, що титрується ( $A$  і  $v^0$ ), активність іонів водню

та об'єм титранту в  $i$ -тій точці титрування ( $h_i$  і  $w_i$ ) в інтервалі 25-75% відтитрованості даного ступеня іонізації.

Беруть заздалегідь виміряні величини  $\varphi_H$  і  $\varphi_{OH}$   $K_w$ . Ці величини – вихідні дані для розрахунків. Отриманими величинами є добутки  $\beta_{Hj}^* = (\varphi_{HjA} f_A^{\alpha-1} \beta_{Hj})$ , які вважалися постійними і виявилися ними при  $I = \text{const}$  (див. табл.1). Кожний ряд добутків  $\beta_{Hj}^*$  включає коефіцієнт активності  $\varphi_{H\alpha} A$  нейтральної частинки. Активність її визначають незалежним методом, вимірюючи розподіл між водною та будь-якою іншою фазами при тих самих іонних силах і середовищах, що і при електрометричних вимірюваннях. Термодинамічні величини констант  $\beta_{Hj}$  отримують екстраполяцією

$$\beta_{Hj} = \lim_{I \rightarrow 0} \beta_{Hj}^*$$

Знаючи величини  $\beta_{Hj}$ ,  $\varphi_{H\alpha} A$  і  $l$ , обчислюють  $\varphi_{HjA}$ .

Для прикладу нижче в таблицях.1.1 та 1.2 наведено дослідження протонування *o*-фталат-іона на фоні NaCl. У випадку двохпротонного ліганди рівняння (1.3) матиме такий вигляд:

$$(\varphi_{HA^-} \cdot \beta_{Hj} \cdot f_{A2-} \cdot l^{-1}) + \frac{\bar{n}_i h_i}{\bar{n}_i - 1} (\varphi_{H2A} \cdot f_{A2-} \cdot l^2 \beta_2) = \frac{2 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i - 1} \cdot h_i^{-2}, \quad (1.6)$$

де невідомі  $\beta_{H1}^* = (\varphi_{HA^-} \cdot f_A^{2-} \cdot l^{-1} \cdot \beta_{H1})$  та  $\beta_{H2}^* = (\varphi_{H2A} \cdot f_A^{2-} \cdot l^{-2} \cdot \beta_{H2})$  отримують при вирішенні рівняння (1.6) методом найменших квадратів.

Зміну іонної сили ( $\Delta I$ ) вздовж кривої титрування перевіряють за формулою:

$$\Delta I = \frac{1}{2} \left\{ \varphi_H h_i - X_i + A_i \left( \frac{4 + \beta_{H1}^* h_i}{1 + \beta_{H1}^* h_i + \beta_{H2}^* h_i^2} \right) \right\} \quad (1.7)$$

При  $I = 0,1$  вона складає менше ніж 2% і, якщо враховувати, що точність вимірювань  $p\beta_{Hj} \cong 0,01$  лог. од., то ним можна знехтувати. При  $I > 0,1$  задана іонна сила практично не змінюється.

Величину  $\varphi_{H_2A}$  визначають, вимірюючи розчинність кислоти в сольових та безсольових розчинах.

При спільному розгляді рівнянь для розчинності  $H_2A$  отримаємо вираз для  $[H_2A]_I$  при іонній силі  $I$ :

$$[H_2A]_I = \{\varphi_{H_2A}(H_2A)\}_I = \frac{2L_1\varphi_H h_I}{(\beta_{H_1} / \beta_{H_2} h^{-1} + 2)} = q_I,$$

в якому  $L_1$  – розчинність слабкої кислоти в моль/л;  $\beta_{H_1}^*$  та  $\beta_{H_2}^*$  беруться із електрометричних вимірювань при даній іонній силі ( $I$ ). При відсутності електроліта

$$\{\varphi_{H_2A}(H_2A)\}_0 = \frac{2L_0 - \varphi_H h}{(\beta_{H_1} / \beta_{H_2} \cdot h^{-1} + 2)} = q_0.$$

Вважаємо, що  $\{\varphi_{H_2A}\}_0 \equiv 1$ , а  $\varphi_H$  розраховуємо за наближеним рівнянням Дебая-Хюккеля, а  $a = 9 \text{ \AA}$ ,  $\lg \varphi_H = \frac{0.5115\sqrt{I}}{1 + 0.3291a\sqrt{I}}$ .

Іонну силу  $I$  насиченого розчину кислоти наближено обчислюємо за формулою (1.7). Тоді при даній іонній силі  $I$

$$\{\varphi_{H_2A}\}_I = \frac{\{\varphi_{H_2A}(H_2A)\}_I}{(H_2A)_0} = \frac{q_I}{q_0}, \quad (1.8)$$

так як у насиченому розчині слабкого електроліту  $(H_2A)_I = (H_2A)_0 = \text{const}$ .

У таблиці 2 наведені результати вимірювань  $\varphi_{H_2A}$ ,  $\beta_{H_j}^*$ , їх дисперсії та їх число вимірювань, а також значення  $-\lg \beta_{H_j}^* = p\beta_{H_j}^*$ ,  $\varphi_{HA}$  та  $\varphi_{A^{2-}}$ .

Для інтерполяційних розрахунків за експериментальними даними з урахуванням їх дисперсій будується функція залежності  $-p\beta_{H_j}^*$  від  $\sqrt{I}$  (аналогічно  $\lg \varphi_{H_2A}$  від  $I$ ). Функція з відомою нам точністю наближує експериментальні дані і будується у вигляді кінцевої суми ортогональних поліномів. Екстраполює за поліномом, що отримуємо, значно залежить від точності вимірювання величини  $-\beta_{H_j}^*$  при малих іонних силах. Тому ми використовуємо літературні дані ( $p\beta_{H_1} = -5,408$  та  $p\beta_{H_2} = -8,358$ ), отримані вимірюваннями у ланцюгу без переносу.

## АПАРАТУРА, РЕАКТИВИ

У даному прикладі використовують двічі перегнану воду, очищену кип'ятінням від  $\text{CO}_2$  та інших газів.

о-Фталеву кислоту готують розчиненням фталевого ангідриду (о.ч.) у воді та наступною перекристалізацією (2-3 рази) з теплої води. Чистоту перевіряють за температурою плавлення ( $193^\circ\text{C}$ ), ідентичності УФ-спектрів та розчинності  $\{L_0=(8,57\pm 0,05)\cdot 10^{-2}\}$  при наступних перекристалізаціях.

Розчини лугу готують з насиченого розчину ( $\text{NaOH}$ ).

Натрій хлорид (х.ч.) перекристалізують з води. Нейтральність розчинів солі перевіряють за феноловим червоним.

Активність іонів Гідрогену  $h_i$  обчислюють за вимірюваннями е.р.с. ланцюгу при  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ :

$$\begin{array}{c|c|c|c} \text{Скляний} & (\text{HA} + \text{XY}) + (\text{XOH} + \text{XY}) & \text{KCl} & \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} \\ \text{електрод} & \begin{array}{ccc|c} & \overset{0}{I} & \overset{0}{X} & \overset{0}{I} - \overset{0}{X} \\ \text{A} & | & & \end{array} & \text{нас.} & \end{array}$$

Нуль-інструментом виступає лабораторний рН-метр чутливістю 0,1 мВ. Ланцюг градуємо перед кожним титруванням за стандартними буферними розчинами.

Для визначення розчинності  $L_1$  гетерогенну суміш (невеликий надлишок кристалів кислоти та сольовий (або безсольовий) розчин) струшуємо механічно приблизно 8 годин при  $25,0 \pm 1^\circ\text{C}$ . Потім розчини витримують у водяному термостаті протягом 4 годин при  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Розчинність кислоти визначають титруванням стандартним розчином  $\text{NaOH}$  в присутності фенолфталеїну.

Таблиця 1 1 Титрування о-фталевої кислоти розчином  $\text{NaOH}$  [5]  $[A]=6,015 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[X]=1,504 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $I=0,10$  ( $\text{NaCl}$ );  $\nu^0=25,02 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>;  $\varphi_H=1,175$ ;  $l=0,9968$

i	$w_i \cdot 10^{-3}$	$\text{pH}_i$	$\bar{n}_i$	$\pm \Delta_i$	$\Delta I_i \cdot 10^5$
1.	2.0	2.79 <sub>6</sub>	0.5369	-1861	186
2.	2.3	2.82 <sub>5</sub>	0.5486	-2561	175



3.	2.3	2.85 <sub>3</sub>	0.2340	-1260	166
4.	2.9	2.87 <sub>9</sub>	0.5775	-1416	157
5.	3.2	2.90 <sub>7</sub>	0.5924	853	147
6.	3.5	2.93 <sub>4</sub>	0.6087	-1189	139
7.	3.8	2.96 <sub>6</sub>	0.6228	622	131
8.	4.1	2.94 <sub>4</sub>	0.6400	-17	122
9.	4.4	3.02 <sub>3</sub>	0.6573	-600	115
10.	4.7	3.05 <sub>6</sub>	0.6734	277	107
11.	5.0	3.08 <sub>9</sub>	0.6904	603	100
12.	5.3	3.12 <sub>4</sub>	0.7073	1281	94
13.	5.6	3.15 <sub>9</sub>	0.7252	1320	86
14.	5.9	3.19 <sub>8</sub>	0.7424	2598	81
15.	6.2	3.23 <sub>6</sub>	0.7609	2439	75
16.	6.5	3.27 <sub>8</sub>	0.7791	3344	70
17.	11.6	4.39 <sub>7</sub>	1.1706	-2361	-35
18.	11.9	4.45 <sub>8</sub>	1.1991	-374	-33
19.	12.9	4.52	1.2278	-205	-39
20.	12.5	4.58	1.2567	-39	-41
21.	12.8	4.63 <sub>8</sub>	1.2858	240	-43
22.	13.1	4.69 <sub>4</sub>	1.3150	202	-36
23.	13.4	4.74 <sub>9</sub>	1.3443	-30	-46
24.	13.7	4.79 <sub>9</sub>	1.3738	670	-46
25.	14.0	4.85 <sub>1</sub>	1.4032	577	-47
26.	14.3	4.90 <sup>0</sup>	1.4328	-1049	-47
27.	14.6	4.95 <sub>3</sub>	1.4623	414	-48
28.	14.9	5.00 <sub>2</sub>	1.4920	738	-48
29.	15.2	5.05 <sub>1</sub>	1.5216	1098	-48
30.	15.5	5.10 <sub>4</sub>	1.5513	598	-46
31.	15.8	5.15 <sub>7</sub>	1.5810	301	-43
32.	16.1	5.21 <sub>2</sub>	1.6107	-189	-40
33.	16.4	5.27 <sub>0</sub>	1.6405	-1011	-36
34.	16.7	5.32 <sub>8</sub>	1.6703	-1307	-30

Нормальні рівняння:  $34 \times \beta_{H1}^* - 2,7751 \times 10^{-2} \times \beta_{H2}^* = 1,8528 \cdot 10^6$

$$-2,7751 \times 10^{-2} \times \beta_{H2}^* + 5.3156 \times 10^{-5} \times \beta_{H2}^* = 2.895 \times 10^{-2}$$

$$\beta_{\text{H}_2}^* = 5.86_8 \times 10^7 \times \bar{s} \quad \beta_{\text{H}_2}^* = 2.76 \times 10^5$$

Обернена матриця

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 5.125 \cdot 10^{-2} & 26,7556 \\ 26,7556 & 3,2781 \cdot 10^4 \end{pmatrix}$$

$$\lg \beta_{\text{H}_1} = 5.010 \times \bar{s} \quad \times \lg \beta_{\text{H}_1} = 3,4 \times 10^{-3}$$

$$\lg \beta_{\text{H}_2} = 7.769 \quad \bar{s} \quad \lg \beta_{\text{H}_2} = 4.7 \cdot 10^{-3} \times 2\varphi = 2.3 \times 10^6$$

Таблица 1.2  
Система о-фталева кислота – H<sub>2</sub>O – NaCl

I	$\varphi_{H_2A}$	$S^2_{\varphi} \cdot 10^6$	n	$\beta^*_{H_2I} \cdot 10^{-7}$	$S^2_{\beta^*H_2} \cdot 10^{-10}$	$-p\beta^*_{H_2}$	n	$\varphi_A$	$\beta^*_{HI} \cdot 10^{-5}$	$S^2_{\beta^*HI} \cdot 10^{-4}$	$-p\beta^*_{HI}$	$\varphi_{HA}$
0.05	0.962	10.0	3	7.76	7.3	7.91 <sub>1</sub>	34	2.83	1.23	25.4	5.10 <sub>7</sub>	0.36
0.10	0.923	10.0	3	5.87	7.6	7.76 <sub>0</sub>	34	3.58	1.024	11.9	5.01 <sub>0</sub>	1.43
0.15	0.910	-		4.82	18.3	7.68 <sub>3</sub>	34	4.31	0.919	34.6	4.96 <sub>3</sub>	-
0.20	0.878	10.0	3	4.11	11.0	7.61 <sub>3</sub>	34	4.87	0.824	23.2	4.91 <sub>6</sub>	1.557
0.30	0.835	9.5	3	3.13	7.7	7.49 <sub>7</sub>	28	6.08	0.690	19.7	4.83 <sub>9</sub>	1.64
0.40	0.796	2.0	3	2.53	14.5	7.40 <sub>3</sub>	33	7.18	0.630	48.9	4.79 <sub>9</sub>	1.77
0.50	0.778	49.0	3	2.20	7.0	7.34 <sub>2</sub>	34	8.06	0.538	26.6	4.73 <sub>1</sub>	1.79
0.60	0.743	13.0	3	2.18	10.1	7.33 <sub>0</sub>	35	-	0.555	37.1	4.74 <sub>4</sub>	1.89
0.70	0.692	41.5	3	1.25	3.4	7.09 <sub>6</sub>	33	-	0.427	22.9	4.62 <sub>1</sub>	-
0.80	0.681	13.0	4	1.37	1.4	7.13 <sub>6</sub>	35	11.3	0.409	7.7	4.61 <sub>2</sub>	1.88
0.90	0.654	13.0	3	1.27	1.3	7.10 <sub>4</sub>	35	-	0.394	7.51	4.59 <sub>5</sub>	-
1.00	0.622	28.0	3	0.981	1.9	6.99 <sub>2</sub>	34	14.5	0.342	12.3	4.53 <sub>4</sub>	1.93
1.20	0.582	11.6	3	0.893	2.2	6.95 <sub>1</sub>	35	14.9	0.327	16.4	4.51 <sub>5</sub>	1.90
1.50	0.531	33.0	4	0.654	1.5	6.81 <sub>6</sub>	35	18.5	0.273	15.6	4.43 <sub>6</sub>	-
1.70	0.492	23.0	3	0.545	0.7	6.636	35	20.6	0.245	8.1	4.389	1.97
2.00	0.415	22.7	4	0.389	0.4	6.589	35	24.3	0.192	4.9	4.283	-
2.20	0.391	7.0	3	0.324	0.3	6.511	35	-	0.183	4.2	4.262	1.97

2.50	0.329	9.0	3	0.257	0.3	6.40 <sub>2</sub>	35	29.1	0.159	6.6	4.20	1.81
2.70	0.317	33.0	4	0.251	0.2	6.39 <sub>2</sub>	35	28.8	0.151	4.2	4.17 <sub>6</sub>	-
3.00	0.266	21.0	4	0.144	0.1	6.15 <sub>0</sub>	35	-	0.133	1.7	4.12 <sub>4</sub>	-
3.50	0.218	19.0	4	0.135	0.1	6.13 <sub>0</sub>	35	-	0.111	1.9	4.04 <sub>1</sub>	1.60
4.00	0.174	6.0	4	0.109	0.1	6.03 <sub>7</sub>	35	36.4	0.092	1.2	3.96 <sub>4</sub>	1.31

Інтерполяційні поліноми для розрахунку:

$$p\beta^*_{H1} = -(5.389 \pm 0.022) + (1.364 \pm 0.120) \times \sqrt{I} - (1.001 \pm 0.022) \times I + (0.562 \pm 0.151) \times I \times \sqrt{I} - (0.113 \pm 0.035) \times I^2;$$

$$p\beta^*_{H2} = -(8.381 \pm 0.037) + (2.517 \pm 0.233) \times \sqrt{I} - (2.319 \pm 0.439) \times I + (1.470 \pm 0.032) \times I \times \sqrt{I} - (0.322 \pm 0.7) \times I^2;$$

$$p\varphi_{H2A} = (0.0208 \pm 0.0031) + (0.1816 \pm 0.0037) \times I.$$

Для обчислення коефіцієнта активності о-фталат-іона при  $0 < I \leq 4,0$  можна використовувати рівняння Дебая-Хюккеля у трьохпараметричній формі

$$\lg \varphi_A = \frac{4A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{Ia}} - b \cdot I - cI^{3/2},$$

в якому  $A = 0,5115$ ;  $B = 0,3291$ ;  $a = 2,53$ ;  $b = 4.6 \cdot 10^{-2}$ ;  $c = 1.86 \cdot 10^{-2}$ .

#### **1.1.4. Лабораторна робота № 1.3 Визначення масової частки нітрат-іонів в мелясі потенціометричним методом**

Мета роботи: 1. Засвоїти принципи та техніку прямих потенціометричних вимірювань.

2. Визначити вміст нітрат-іонів в мелясі.

##### **1. Загальні відомості**

Методика призначена для вимірювання нітрат-іонів в мелясі (в перерахунку на  $\text{NO}_3^-$ ) при масовій частці від 0.01% до 2.0%.

Тривалість аналізу 10 хв.

##### **2. Норми та характеристики похибки вимірювань**

Методика дозволяє виміряти нітрат-іони з сумарною похибкою  $\pm 12\%$  при довірчій ймовірності 0.95.

##### **3. Засоби вимірювань, допоміжні пристрої, матеріали, реактиви**

Терези лабораторні марки АДВ-200 або терези іншого типу за ГОСТ 24104-80Е.

Набір гир Г-2-210 за ГОСТ 7328-82Е

Іономір ЭВ-74 (або іншої марки) або рН-метр

Електрод хлорсрібний ЕВЛ-1М4

Електрод нітрат-селективний  $\text{NO}_3$ -ISE

Склянка В-1-50ТС за ГОСТ 25336-82

Колба 2-50-2 або (2-100-2); за ГОСТ 1770-74

Калій азотнокислий за ГОСТ 4217-77, хч, розчини з молярною концентрацією 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 моль/дм<sup>3</sup>.

Калій хлористий за ГОСТ 4234-77, хч

Вода дистильована за ГОСТ 6709-72

##### **4. Метод вимірювання**

Принцип метода потенціометричний. Аналіз базується на вимірювання ЕДС в розчині, який досліджується із нітрат-селективним електродом.

##### **5. Вимоги безпеки**

При виконанні аналізів необхідно дотримуватись правил техніки безпеки при роботі у хімічній лабораторії, включаючи правила безпечної роботи з кислотами, лугами, токсичними сполуками. Необхідно суворо виконувати правила технічної

експлуатації електровимірювальних приладів. Студент має пройти інструктаж про правила роботи в хімічній лабораторії.

#### 6. Вимоги до кваліфікації оператора (лаборанта)

До виконання вимірювань допускаються студенти, які відповідають вимогам до кваліфікації оператора згідно з ГОСТ ті успішно здали «допуск» викладачеві.

#### 7. Умови виконання вимірювань

При виконанні вимірювань дотримуються таких умов:

- температура оточуючого повітря  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ;
- атмосферний тиск від 630 до 800 мм рт. ст.;
- відносна вологість повітря не більше 80 %;
- напруга в електричній мережі  $(220 \pm 20)$  В при частоті струму  $(50 \pm 1)$  Гц;

#### 8. Підготовка до виконання вимірювань

8.1 Підготовка нових електродів до роботи і заміна таких, що вийшли із ладу.

$\text{NO}_3^-$  селективні електроди зберігають у сухому вигляді за кімнатної температури. Твердоконтактний електрод (типу  $\text{NO}_3^-$  - ISE) перед вводом в експлуатацію вимочують у розчині  $\text{KNO}_3$  ( $C = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>) протягом 2-3 годин і промивають 2-3 рази дистильованою водою.

При втраті чутливості індикаторним електродом нахил градувальної характеристики (параметр  $k$ ) зменшується. При значеннях  $k < 0.040$  електрод рекомендовано замінити новим. Електрод порівняння (типа ЭВЛ-1М4) промити зсередини дистильованою водою, попередньо видаливши гумову пробку або зсунувши вниз гумове кільце. Заповнити електрод насиченим розчином  $\text{KCl}$  і залишити його у вертикальному положенні на 48 годин у розчині  $\text{KCl}$ .

Щоб запобігти утворенню кристалів  $\text{KCl}$  в порожнині електрода порівняння, при роботі слідкуйте, щоб електролітичний ключ знаходився у розчині, а рівень розчину  $\text{KCl}$  в електроді був вище рівня розчину, що аналізується в комірці. При роботі отвір для заливання розчину  $\text{KCl}$  повинен бути відкритим, а в перервах між вимірюваннями, а також при зберіганні цей отвір повинен бути закритим. При утворенні кристалів в порожнині електрода порівняння або при розведенні насиченого розчину  $\text{KCl}$  внаслідок потрапляння в середину розчинів, що аналізуються, порожнину

електроду треба промити дистильованою водою та залити нову порцію насиченого розчину KCl.

При довготривалому зберіганні електроду порівняння порожнину відмивають дистильованою водою від KCl. Зберігати в сухому вигляді.

8.2. Комплекс для вимірювання збирають відповідно схеми.

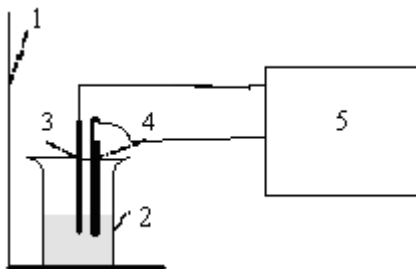


Рис. 1.13. Схема вимірювального комплексу

1 - штатив, 2 – ячейка (комірка) для вимірювання, 3 -  $\text{NO}_3^-$ -селективний електрод, 4 - електрод порівняння, 5 – іонімір.

### 8.3 Градування ланцюгу вимірювання.

Для градування вимірювального ланцюгу використовують чотири розчини нітрату калію з концентраціями  $1.0 \times 10^{-4}$ ,  $1.0 \times 10^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-2}$  та  $1.0 \times 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, які отримують послідовними розведеннями. Градування проводять послідовно від розбавленого розчину до концентрованого. Перевірку градування проводять за двома розчинами  $1.0 \times 10^{-4}$  та  $1.0 \times 10^{-1}$  моль/л.

Перед градувальними вимірюваннями електроди промивають 2-3 рази дистильованою водою, а безпосередньо перед вимірюванням ЕРС кожного розчину один раз цим розчином. Процедура промивки електродів включає заповнення комірки (склянки) водою або розчином, занурювання електродів в рідину та витримування їх протягом 10-15с.

Результати градування зберігаються у вигляді таблиці.

Таблиця 1. Форма запису результатів градуювання

Дата	Концентрація градуювального розчину	ЕРС ( $E_i$ ), В
	$1.0 \times 10^{-4}$	
	$1.0 \times 10^{-3}$	
	$1.0 \times 10^{-2}$	
	$1.0 \times 10^{-1}$	

Градувальну залежність виду (1.9) обчислюють за вимірювальними значеннями ЕРС ( $E_i$ ) для концентрацій  $C_i$ .

$$E_i = E_0 + k \times \lg C_i(\text{KNO}_3), \quad (1.9)$$

де  $E_0$ ,  $k$  - параметри градуювання. Залежність (1) в вигляді графіку можна вивести на екран монітора.

#### 9. Виконання вимірювань.

Наважку м'яса масою 5г (або 10 г) (результат вимірювання маси записують до другого знака) розчиняють у дистильованій воді та кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup> (або 100 см<sup>3</sup>), доводять до позначки дистильованою водою та перемішують [1]

Отриманим розчином промивають електроди, заповнюють розчином комірку і вимірюють значення ЕРС.

#### 10. Обробка та оформлення результатів вимірювань

Масову частку ( $\omega$ ) нітрат-іона в м'ясі обчислюють за формулою

$$\omega(\text{NO}_3^-) = \frac{10^{(E_i - E_0)/k} \cdot V \cdot M}{m} \cdot 100\%, \quad (1.10)$$

де  $m$  - маса наважки м'яса, г;  $V$  - місткість мірної колби, мл;

$M$  - молярна маса нітрат-іона,  $M = 62$  г/моль;

#### 11. Контроль похибки вимірювань

Перевірка правильності методики проведена за ГОСТ 14351 та ГОСТ 25555.5. Оперативний контроль здійснюється за розбігом між паралельними вимірюваннями.

За результат вимірювання масової частки нітрат-іонів в м'ясі в перерахунку на  $\text{NO}_3$  беруть середнє арифметичне результатів двох паралельних вимірювань, абсолютне відхилення



між якими не перевищує значення допустимого відхилення, яке дорівнює  $0.12 \cdot \omega \cdot 100\%$

#### 12. Нормативні посилання.

1. Инструкция по микробиологическому и теххимическому контролю дрожжевого производства. Москва. Легкая и пищевая промышленность 1984 191с.
2. ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
3. ГОСТ 4234. Калий хлористый. Технические условия
4. ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия
5. ГОСТ 24104 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

#### Література до розділу 1.1

1. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. т.2., М: Высшая школа, 1996. - 461с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. т.2. М. Высшая школа, 1989 - 384 с.
3. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев Н.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. – 592с.
4. Комарь Н.П. Измерение параметров равновесий в растворах. – Ж. аналит. химии, 1975, т.30, №3, с. 421-442
5. Комарь Н.П., Мельник В.В., Козаченко А.Г. Протонизация азелаинат – иона в растворах NaCl. – Ж. физ. химии, 1972 т.46, №5, с.1615-1617.

## 1.2. Кулонометричний метод ( Лобойченко В.М.)

### 1.2.1. Теоретичні основи методу

Кулонометричний аналіз відноситься до групи електрохімічних методів і є абсолютним. Серед монографічної літератури відмітимо [1 - 3]. Метод дозволяє судити про вміст речовини, що визначають в розчині, шляхом вимірювання кількості електрики, необхідної для повного перетворення компоненту при його електролітичному відновленні (окисненні) за умови 100 %-го виходу за струмом (ефективності струму генерації). Величини, що легко піддаються вимірюванню, та відносна простота апаратури роблять цей метод одним із зручних для застосування в практиці аналітичних лабораторій [4]. Різновид методу – кулонометричне титрування - спосіб проведення визначень без попереднього готування розчинів-титрантів. Кулонометрії властиві висока правильність, відтворюваність і мала похибка аналізу.

При електролізі (електрохімічному розкладанні) розчинів органічних і особливо неорганічних речовин нерідкі випадки, коли на електроді електрохімічного осередку (комірки, ячейки) протікає тільки одна реакція. Якщо електроліз проводять в умовах, коли змішування катодних і анодних продуктів виключено, то вся кількість електрики, що пройшла крізь розчин у процесі електролізу, витрачається тільки на окиснення (анодна реакція) або відновлення (катодна реакція) однієї речовини. Вимірявши кількість електрики, витраченої за час протікання реакції до повного розкладання реагуючої речовини, можна визначити вміст цієї речовини, ґрунтуючись на відомих законах електролізу.

Одиниця кількості електрики - кулон (Кл) і дала назву методу аналізу - кулонометрія.

Співвідношення між кількістю електрики й масою речовини, що перетворилася протягом електролізу, встановлено законом Фарадея:

$$m = \frac{M \times I \times t}{n \times F}, \quad (1.11)$$

де  $m$  - маса речовини, що прореагувала (що визначають), г;  $M$  - її молярна маса, г/моль;  $I$  - сила струму в ланцюзі, А;  $t$  - час електролізу, с;  $I \times t = Q$  - кількість електрики, А $\times$ сек = Кл;  $n$  - число електронів, що приймають участь у реакції з 1 молекулою речовини, яку визначають;  $F$  - стала Фарадея, рівна 96485 Кл/моль.

Розрізняють електроліз при контрольованому потенціалі й електроліз при контрольованій силі струму. Перший є прямим, другий може бути прямим і непрямим кулонометричним методом.

При прямому електролізі речовина, що визначають, саме реагує на електродах, у непрямому методі речовина, що визначають, реагує із продуктами електролітичного розкладання спеціально підібраної речовини (з електролітично генерованим реагентом).

Електроліз при контрольованому потенціалі називають також прямою потенціостатичною кулонометрією. Прямий електроліз при контрольованій силі струму - прямою амперостатичною кулонометрією, непрямий електроліз при контрольованій силі струму - кулонометричним титруванням (непряма амперостатична кулонометрія).

Як пряма кулонометрія, так і кулонометричне титрування знаходять широке застосування в аналітичній практиці визначення неорганічних речовин. Можливе визначення елементів всіх груп періодичної системи Менделєєва. Кулонометричне титрування використовують при аналізі органічних сполук.

Кулонометрію також використовують при аналізі газів, тонких металевих покриттів, для визначення розчинності, дослідження кінетики хімічних реакцій і визначення продуктів, що утворюються при цьому, встановлення будови комплексних сполук і т.д.

### **1.2.2. Теоретичні основи електрохімічного окислювання (відновлення) у методі потенціостатичної кулонометрії**

В методі потенціостатичної кулонометрії збирають електролітичний осередок з розділеними анодним і катодним просторами. Використовують інертні (платинові, срібні, графітові) електроди. Електрод, розташований в електродному просторі, що містить речовину, яку визначають, називають робочим електродом. На робочому електроді проходить електрохімічна реакція окислення (або відновлення) речовини, концентрацію якої визначають. Другий електрод - це допоміжний електрод. Для визначення й контролю потенціалу робочого електрода слугує електрод порівняння, що не поляризується; - ним може бути будь-який відомий електрод порівняння - каломельний, хлоридсрібний та ін. Протягом електролізу за допомогою спеціального пристрою

контролюють потенціал робочого електрода щодо електрода порівняння так, щоб його значення протягом усього електролізу залишалося постійним. Для перемішування розчину служить, наприклад, магнітна мішалка [4].

Значення потенціалу робочого електрода, яке треба задати для визначення речовини, можна оцінити різними способами.

Електродний потенціал  $E$  для будь-якої концентрації електродоактивних речовин можна обчислити за допомогою рівняння Нернста, записаного у формі:

$$E_{Ox/Red} = E^{0*} + R \times T / (n \times F) \times \ln(C_{Ox}/C_{Red}), \quad (1.12)$$

$E^{0*}$  - формальний потенціал редокс системи.

На практиці для проведення електролізу потенціал робочого електрода встановлюють більше негативним (при відновленні) або більше позитивним (при окисненні) щодо формального значення потенціалу. Величина зсуву  $\Delta E$  визначається бажаним ступенем закінчення електрохімічного перетворення речовини. У цьому випадку сила струму, що протікає при електролізі в стаціонарних умовах, визначається рівнянням:

$$I = I_{\partial, np} \times [1 - \exp(n \times F / (R \times T) \times \Delta E)] \quad (1.13)$$

$I_{\partial, np}$  - сила граничного струму, що може бути отриманий при даній концентрації речовини у випадку дифузійного контролю швидкості переносу речовини до електрода.

Можна вести електроліз на граничній силі струму. Оскільки сила граничного струму пропорційна концентрації, то по мірі протікання електролізу сила струму, що реєструється, буде падати ( $E = \text{const}$  за умовою) відповідно до зменшення концентрації речовини в розчині. Падіння сили струму описується рівнянням:

$$I = I_{\tau=0} \times \exp(-kt) \quad (1.14)$$

$I_{\tau=0}$  - сила струму в початковий момент часу електролізу, А;  $k$  - константа;  $t$  час, що пройшов від початку електролізу до моменту виміру струму, с.

Рівняння (4) дозволяє обчислити час електролізу, необхідний для розкладання аналізованої речовини з будь-якою повнотою, якщо відомо константу  $k$ .

Значення  $k$  залежить від коефіцієнта дифузії електроактивної речовини  $D$ , площі поверхні робочого електрода  $S$ , обсягу аналізованого розчину  $V$  і товщини дифузного шару  $\delta$ , за рівнянням  $k = DS/(V\delta)$ .

У напівлогарифмічних координатах ця залежність має вигляд прямої лінії. На жаль, відсутність точних значень  $D$ ,  $\delta$  дозволяє оцінити  $k$  лише з точністю до порядку. У зв'язку із цим практично електроліз у потенціостатичній кулонометрії не доводять до кінця, а припиняють при зменшенні сили струму до значення, що може забезпечити бажану точність виміру вмісту речовини в пробі, що аналізують.

Наявні експериментальні дані показують, що метод потенціостатичної кулонометрії зручно застосовувати головним чином для визначення міліграмових кількостей (5 - 200 мг). Можливе в окремих випадках використання його й на рівні мікрограмових кількостей.

Похибка визначення становить 0.01 – 3.0 % і залежить більше від апаратури, що використовують, і кваліфікації виконавця, ніж від інтервалу концентрацій. Час електролізу для проведення одного визначення - від декількох хвилин до години.

#### **1.2.2. Лабораторна робота 1.4 Визначення концентрації йодид- та бромід – іонів при сумісній присутності методом прямої потенціостатичної кулонометрії на Pt електродах [5]**

Мета роботи:

1. Засвоїти принцип та техніку прямих кулонометричних визначень при постійному потенціалі.
2. Визначити концентрацію йодид – та (або) бромід – іонів в модельному розчині.
3. Ознайомитись з роботою потенціостата, кулометра, осередку з платиновими електродами.

Попередні відомості.

На рис. 1.14 представлені залежності накопиченої кількості електрики від часу електролізу для розчинів KI і KBr. При визначенні йодиду величина залишкового накопичення співпадає з аналогічною характеристикою для “холостого” досліду ( $\Delta Q \approx 0.4 - 0.5$  мКл/хв). При визначенні броміду ці величини не однакові через часткове подальше окислення  $Br_2$ . Окислення йодиду проходить в два рази скоріше ніж броміду.

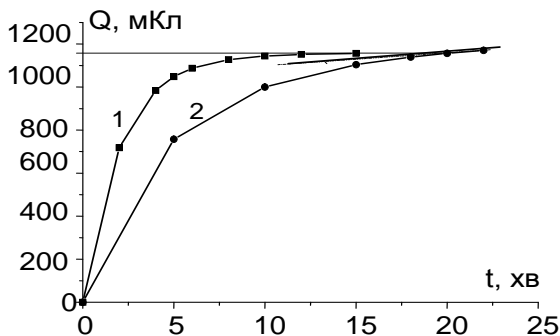


Рис. 1.14 Залежність  $Q(t)$  для розчинів KI (1) і KBr (2) відповідно при потенціалах 0.75 В і 1.10 В відносно насиченого хлорид-срібного електроду.

### 1. Загальні відомості

Йодиди та броміди досить часто одночасно присутні в природних об'єктах. Ця методика дозволяє провести їх селективне визначення в діапазоні від  $1 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> до  $3 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> для йодид-іонів та від  $1.5 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> до  $3 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> для бромід-іонів як при сумісній присутності, так і окремо.

Визначання концентрації йодид- та бромід-іонів у природній воді виконують методом прямої кулонометрії з використанням платинових електродів.

Кількісне визначення концентрації галогенідів проводять за рівнянням закону Фарадея (5), вимірюючи кількість електрики, що пройшла крізь розчин при електрохімічному окисненні протягом певного часу при 0.75 В чи 1.10 В.

$$Q = n_e \times C_0 \times F \times V \quad j = 1 \dots m \quad (1.15)$$

$Q$  — кількість електрики, виміряна при  $i$ -му значенні потенціалу індикаторного електроду, Кл;  $F$  — постійна Фарадея,  $F = 96484,56$  Кл/моль;  $V$  — об'єм розчину в ячійці, дм<sup>3</sup>;  $n_{ej}$  — число електронів у рівнянні електрохімічної реакції на індикаторному електроді з участю іона, що визначають  $M_j^{\mu \square +} + ne^- = M_j^{\mu - n}$ ;  $C_0$  — концентрація компонента, що знаходять, в розчині, моль/дм<sup>3</sup>.

На поверхні платини відбувається сорбція галогенів та деяких інших речовин [6]. Тому перед кожним визначенням потрібно проводити підготовку поверхні електродів для електрохімічного окиснення, яка передбачає послідовне хімічне відновлення і електрохімічне окиснення речовин, що заважають, на поверхні платинового електроду.

Заважаючими є іони Феруму (11), *цианід – іони*. Усунення заважаючого впливу вказаних іонів в цьому варіанті методики не розглядається

## 2. Норми та характеристики похибки вимірювань

Похибки вимірювань для іодид та бромід-іонів повинні відповідати вимогам, вказаним в ДСТУ ГОСТ 27384:2005

## 3. Засоби вимірювальної техніки, допоміжні пристрої, матеріали, розчини

3.1 При виконанні вимірювань застосовують наступні засоби вимірювальної техніки та інші технічні засоби:

- ваги лабораторні загального призначення 2-го класу за ГОСТ 24104-88 з НМЗ не більш 200 г та з межою припустимої похибки не більш  $\pm 0,5$  мг;

- ваги лабораторні загального призначення 4-го класу за ГОСТ 24104-88 з НМЗ не більш 500 г та з межою припустимої похибки не більш  $\pm 50$  мг;

- мішалка електромагнітна типу ММЗМ чи аналогічна;

- стакани хімічні термостійкі місткістю 100, 150, 250 см<sup>3</sup>;

- годинникове скло діаметром від 50 мм до 55 мм;

- колби мірні місткістю 50, 100, 250, 500 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770 ;

- циліндри мірні місткістю 10, 25, 50 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770;

- секундомір за ТУ 25-07.1894.003-90;

- шпатель;

- термометр скляний ТЛ-6 з ціною поділки 1°C з діапазоном вимірювання температур від 0°C до 130°C за ГОСТ 215-73 чи аналогічний;

- електрохімічна ячейка;

- платиновий пластинчатий електрод ( $S \sim 2,25$  см<sup>2</sup>);

- платиновий сітчастий електрод ( $S \sim 75$  см<sup>2</sup>);

- капсула для допоміжного електроду порівняння;

- посудина Дюара з рідким азотом (азот сжатий за ГОСТ 9293);

- фільтри беззольні «синяя лента» за ТУ 6-09-1668;
- хлоридсрібний електрод;
- скляні палички;
- піпетки місткістю 2, 5, 10, 20, 25, 50 см<sup>3</sup> за ГОСТ 29277;
- бюретка місткістю 100 см<sup>3</sup> за ГОСТ 29251;
- потенціостат П-5848;
- прилад комбінований цифровий Щ 4300;
- термостат з регулятором температури;
- інтегратор кулонометричний ИПТ-1;
- груші гумові для піпеток;
- ділильні воронки місткістю 0,5, 2 дм<sup>3</sup>, за ГОСТ 25336;
- колби конічні місткістю 100, 250 см<sup>3</sup> за ГОСТ 25336;
- бромід калію, осч 3-4 ТУ-6-09-476-76 ,
- кислота нітратна за ГОСТ 701- 89, розведена 1 :1;
- вода бідистильована, чистоту якої контролювали за електропровідністю;
- вода бідистильована, через яку пропускали газоподібний азот;
- йодид калію, чда ГОСТ 4232-74;
- перхлоратна кислота, хч за ТУ 6-09-2878-84, розведена, 1 моль/дм<sup>3</sup>, 0.1 моль/дм<sup>3</sup>;
- чотирехлористий вуглець, хч ГОСТ 20288-74;
- гідроокис кальцію, чда за ГОСТ 9262-77, насичений розчин;
- йод кристалічний, чда за ГОСТ 4159-79.

3.2 Припускається використання інших засобів вимірювальної техніки (ЗВТ), метрологічні характеристики яких не гірше, ніж у вказаних в 2.1.

#### 4. Метод вимірювання

Визначення проводять в електрохімічному осередку, як робочий використовують сітчастий платиновий електрод, як допоміжний – пластинчастий платиновий електрод. Електрохімічне окиснення проводять в середовищі 0.1 М перхлоратної кислоти відносно насиченого хлоридсрібного електроду порівняння (НХСЕП).

Методика базується на кулонометричному визначенні йодидів при потенціалі робочого електроду  $U = 0.75 \text{ В}$ ,



екстракційному видаленні йоду, що утворився, та кулонометричному визначенні бромідів при 1.10 В відносно НХСЕ.

При 0.75 В на платинових електродах відбувається електрохімічне окиснення йодид – іонів до йоду (1), а при 1.1 В – бромід – іонів до бромоводню (2) [5]:



## 5 Вимоги безпеки, охорони навколишнього середовища

### 5.1 При виконанні вимірювань дотримуються таких вимог:

- приміщення, в якому проводяться вимірювання, повинно бути обладнане місцевою припливно – витяжною вентиляцією;
- в приміщенні, в якому проводяться вимірювання, заборонено палити;
- при роботі з концентрованими кислотами **заборонено** працювати без витяжної шафи або за відсутності припливно – витяжної вентиляції.
- при роботі з електроприладами дотримуватись правил роботи з електроприладами.

### 6. Вимоги до кваліфікації оператора

До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються студенти, які відповідають вимогам до кваліфікації оператора згідно ГОСТ і успішно здали «допуск» викладачеві

### 7 Умови вимірювань

#### 7.1 При виконанні вимірювань дотримуються наступних умов:

- температура навколишнього повітря від 15 °С до 28 °С;
- відносна вологість навколишнього повітря від 30 % до 80 %;
- атмосферний тиск від 84 кПа до 106.7 кПа (від 630 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.).

### 8 Підготовка до виконання вимірювань

При підготовці до виконання вимірювань проводять наступні роботи:

8.1 Готують розчин йодиду калію,  $C = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>, таким чином: наважку йодиду калію масою 16.6 г розчиняють в бідистильованій воді та кількісно переносять в мірну колбу

місткістю 1 дм<sup>3</sup>, доводять до rischi бідистильованою водою. Розчин зберігають у темному місці. Розчини з меншою концентрацією готують шляхом розведення цього розчину.

8.2 Готують розчин бромиду калію,  $C = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>, таким чином: наважку бромиду калію масою 11.9 г розчиняють в бідистильованій воді та кількісно переносять в мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, доводять до rischi бідистильованою водою. Розчин зберігають у темному місці. Розчини з меншою концентрацією готують шляхом розведення цього розчину.

8.3 Готують очищений чотирехлористий вуглець, який використовують при аналізі йодидів та бромідів для видалення заважаючих домішок: наважку близько 0.20 - 0.25 г I<sub>2</sub> розчиняють в 1 дм<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>; промивають 100 см<sup>3</sup> цього розчину 3 - 4 порціями розчину 0.1 моль/дм<sup>3</sup> перхлоратної кислоти протягом 5 хв, із співвідношення 1:1, потім промивають 2 - 3 порціями бідистильованої води протягом того ж часу й у тому ж співвідношенні. Далі промивають насиченим розчином Ca(OH)<sub>2</sub> протягом 5 хв, із співвідношення 1:1. Водяну фазу постійно зливають. Фільтрують органічну фазу через паперовий фільтр і промивають послідовно бідистильованою водою і двома порціями 0.1 моль/дм<sup>3</sup> розчину перхлоратної кислоти, із співвідношення 1:1.

8.4 Вмикають кожний прилад згідно його інструкції по експлуатації.

8.5 Перед **кожним** електрохімічним окисненням розчину, що аналізують, проводять очищення електродів наступним чином:

8.5.1 При визначенні йодид - іонів послідовно виконують такі операції:

- Занурюють робочий електрод у 0.02 моль/дм<sup>3</sup> розчин KI. Через 5 хв споліскують електрод бідистильованою водою.

- Занурюють робочий та допоміжний електроди у розчин HNO<sub>3</sub>. Через 5 хв споліскують електроди бідистильованою водою

- Збирають електрохімічну ячейку, та проводять електроліз 1.0 моль/дм<sup>3</sup> розчину HClO<sub>4</sub> протягом 15 хв при потенціалі робочого електроду  $U = 0.75$  В відносно насиченого хлоридсрібного електроду (HXCE).

8.4.2 При визначенні бромід - іонів послідовно виконують такі операції.

- Занурюють робочий електрод у  $0.02 \text{ моль/дм}^3$  розчин KI. Через 5 хв споліскують електрод бідистильованою водою.
- Занурюють робочий та допоміжний електроди у розчин  $\text{HNO}_3$ . Через 5 хв споліскують електроди бідистильованою водою.
- Збирають електрохімічну ячейку, та проводять електроліз  $1.0 \text{ моль/дм}^3$  розчину  $\text{HClO}_4$  протягом 15 хв при потенціалі робочого електроду  $U = 1.10 \text{ В}$  відносно НХСЕ.

#### 9 Виконання вимірювань

Проводять 2 паралельних вимірювання. Для визначення концентрації йодид - та бромід - іонів виконують наступні операції:

9.1 Відбирають піпеткою аліквоти ( $5 - 25 \text{ см}^3$ )  $1 \times 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  розчину йодиду калію та ( $5 - 25 \text{ см}^3$ )  $2 \times 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  розчину бромиду калію в мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$ , додають  $10 \text{ см}^3$   $1 \text{ моль/дм}^3$  перхлоратної кислоти, додають до rischi бідистильованої води, через яку пропускали газоподібний азот, перемішують. Аліквоту цього розчину ( $V_{\text{яч}} = 60 \text{ см}^3$ ) за допомогою бюретки вносять в електрохімічну ячейку.

9.2 Збирають електрохімічну ячейку, термостатують її при  $25^\circ\text{C}$ , встановлюють на потенціостаті потенціал робочого електроду  $U = 0.75 \text{ В}$ , заливають у капсулу допоміжного електроду  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  перхлоратної кислоти до рівня розчину в ячейці та проводять електрохімічне окиснення розчину протягом 15 хв при постійному перемішуванні. У процесі електролізу над розчином продувають азот. Фіксують кінцеву кількість електрики ( $Q_1$ , Кл) за допомогою інтегратора кулонометричного.

9.3 Розчин з осередок переносять в ділильну воронку місткістю  $0.5 \text{ дм}^3$ , додають  $10 \text{ см}^3$  очищеного чотирехлористого вуглецю та екстрагують протягом 2 хв. Органічну фазу зливають. Повторюють цю процедуру двічі.

9.4 Відбирають аліквоту,  $V_{\text{ал}} = 50 \text{ см}^3$ , розчину з ділильної воронки в мірну колбу місткістю  $V_{\text{к}} = 100 \text{ см}^3$ , вносять  $2 \text{ см}^3$   $1 \times 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$  розчину KI, додають  $10 \text{ см}^3$   $1 \text{ моль/дм}^3$  перхлоратної кислоти, додають до rischi бідистильованої води, через яку пропускали газоподібний азот, перемішують. Аліквоту цього розчину ( $V_{\text{яч}} = 60 \text{ см}^3$ ) вносять в електрохімічну ячейку.

9.5 Збирають електрохімічну ячейку, термостатують її при  $25^\circ\text{C}$ , встановлюють на потенціостаті потенціал робочого електроду  $U = 1.10 \text{ В}$ , заливають у капсулу допоміжного електроду  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  перхлоратної кислоти до рівня розчину в ячейці та проводять

електрохімічне окиснення розчину протягом 25 хв при постійному перемішуванні. У процесі електролізу над розчином продувають азот. Фіксують кінцеву кількість електрики за допомогою інтегратора кулонометричного ( $Q_2$ , Кл).

10. Обробка та оформлення результатів вимірювань.

10.1 Концентрацію йодид-іонів,  $x$ , в моль/дм<sup>3</sup>, розраховують за формулою

$$x = \frac{Q_1}{n_1 \times V_{яч} \times F} = \frac{Q_1}{1 \times 0.06 \text{ дм}^3 \times 96485 \text{ Кл/моль}} \quad (1.18)$$

7.2 Концентрацію бромід - іонів,  $y$ , в моль/дм<sup>3</sup>, розраховують за формулою

$$y = \frac{Q_2 \times V_{\kappa}}{n_2 \times V_{ал} \times V_{яч} \times F} = \frac{Q_2 \times 0.1 \text{ дм}^3}{1 \times 0.05 \text{ дм}^3 \times 0.06 \text{ дм}^3 \times 96485 \text{ Кл/моль}} \quad (1.19)$$

де  $V_{\kappa}$  – місткість мірної колби, в якій міститься розчин для електрохімічного окиснення при 1.10 В, дм<sup>3</sup> (0.1 дм<sup>3</sup>);

$V_{ал}$  – об'єм аликвоти проби води, яка відібрана для визначення бромід - іонів шляхом електрохімічного окиснення розчину при 1.10 В після екстракційного видалення йоду, дм<sup>3</sup> (0.05 дм<sup>3</sup>);

$V_{яч}$  – об'єм ячейки, в якій проводиться електрохімічне окиснення розчину, дм<sup>3</sup> (0.06 дм<sup>3</sup>);

$n_1$ ,  $n_2$  – кількість електронів, які приймають участь в електрохімічному окисненні йодид-іонів при 0.75 В та бромід-іонів при 1.10 В відповідно ( $n_1$ ,  $n_2 = 1$ );

$Q_1$  та  $Q_2$  – кількість електрики, що пройшла крізь розчин в процесі його електрохімічного окиснення, відповідно, при 0.75 В чи при 1.10 В, Кл;

$F$  – число Фарадея, дорівнює 96485 Кл/моль.

Результат представляють як середнє арифметичне двох паралельних вимірювань.

## Література до розділу 1.2

1. Abresch K., Claassen I. Coulometric Analysis / Transl. by Leveson L.L. - London: Chapman and Hall LTD. - 1965.- 273 P.
2. Агасян П.К. Кулонометрический метод анализа / Агасян П.К., Хамракулов П.К. – М.: Химия, 1984. – 168 с., ил. (Методы аналитической химии).
3. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ / Зозуля А.П. – [2-е изд., перераб. и доп.]. - Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1968.- 160с.
4. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов и др.; Под ред. В.Б. Алесковского - Л.: Химия, 1988. - 376 с.: ил.
5. Дрозд А.В. Білик В.М. Кулонометричне визначення концентрацій йодид- та бромід-іонів у воді високої мінералізації/Дрозд А.В., Білик В.М. // Вісник УжНУ. Серія Хімія. - 2003.- Випуск 9.-С 102 - 105.
6. Сонгина О.А. Амперометрическое титрование / Сонгина О.А., Захаров В.А. – [3-е изд., перераб.]. – М.: Химия, 1979. - 304 с., ил.

### **1.3. Вольтамперометричні методи (Васюков О.Є.)**

#### **1.3.1. Теоретичні основи методу**

Методи аналізу, засновані на розшифровці поляризаційних кривих (вольтамперограм), отриманих в електролітичному осередку з індикаторним електродом, що поляризується і електродом порівняння, що не поляризується називають вольтамперометричними. [1-3]

Вольтамперограма дозволяє одночасно одержати якісну й кількісну інформацію про речовини, що відновлюються або окисляються на мікроелектроді (деполяризаторах), а також про характер електродного процесу. Нині назва «полярографія» збережена на згадку творця методу для різновиду вольтамперометрії, де індикаторним електродом служить ртутний електрод, що капає.

Полярографічний метод був запропонований в 1922 р. чеським ученим Ярославом Гейровским. За порадою проф. Б.Кучер у Карловському університеті (у Празі) Я.Гейровский в 1918 р. почав вивчати незвичайні зубці на електрокапиллярних кривих ртуті, отриманих у різних розчинах по залежності потенціалу від розміру крапель ртуті, що впливає зі скляного електрода. Включивши в електричний ланцюг чутливий гальванометр, Я. Гейровский виявив, що при деяких потенціалах спостерігається ступінчасто-подібне зростання струму, причому потенціал, при якому з'являвся цей підйом, залежав від присутніх у розчині катіонів деяких металів, а висота підйому струму визначалася концентрацією цих катіонів. Так був знайдений принцип методу, що одержав назву класична постійно-струмова полярографія [2,4].

За видатні заслуги в розвитку теорії й практики полярографічного методу Я. Гейровському була присуджена Нобелівська премія.

Якщо в класичній полярографії використовуються не ртутні, а, наприклад, тверді електроди з різних матеріалів (електрод, що обертається або стаціонарний платиновий і графітовий, стаціонарний або статичний ртутний) [3,5], то метод називають «вольтамперометрією» відповідно до міжнародної електрохімічної номенклатури. Відповідно до пропозиції Електроаналітичної комісії ІЮПАК, термін «полярографія» збережений тільки за вольтамперометричним методом, що використовує електроди з обновлюваною поверхнею

Поляррографія і її вольтамперометричні варіанти - високочутливий і експресний метод визначення неорганічних, органічних речовин, придатний для аналізу геохімічних, біохімічних, медичних, фармацевтичних і інших об'єктів. Це одні з найбільш універсальних методів визначення слідових кількостей речовин. Крім чисто аналітичного застосування, цей метод придатний також для рішення теоретичних завдань, які, у свою чергу, впливають на рішення завдань аналізу (наприклад, дослідження електродних процесів і механізмів хімічних реакцій, комплексоутворення і т.д.).

Так само поляррографія корисна й при розв'язанні задач охорони навколишнього середовища, оскільки вона повністю відповідає всім вимогам, які є бажаними для методів у даній області аналізу, серед яких можна виділити такі [6-8]:

- 1) висока чутливість;
- 2) добрі вибірковість та **здатність** реєструвати окремо близькі аналітичні сигнали;
- 3) достатня правильність і відтворюваність;
- 4) експресність;
- 5) широка сфера застосування;
- 6) можливість одночасного визначення декількох компонентів (в оптимальних умовах експерименту до чотирьох-п'яти);
- 7) сучасний поляррограф дозволяє одержати лінійну залежність струму від концентрації в діапазоні  $10^{-8} - 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;
- 8) можливість визначати іонні форми, компонентів що досліджуються;
- 9) легкість роботи із приладом;
- 10) прийнятна вартість.

Для реєстрації вольтамперограм застосовують двох- і трохелектродні осередки [9]. Двохелектродний осередок складається з індикаторного електроду й електроду порівняння. Особливістю осередку є дуже великі відмінності в площі поверхні електродів. Оскільки площа поверхні мікроелектроду значно менше площі поверхні електроду порівняння, щільність струму на мікроелектроді в багато разів (десятки тисяч) більше, ніж на електроді порівняння. Тому напруга, що накладається ззовні, помітно впливає на мікроелектрод, і він поляризується. Щільність струму на електроді порівняння, значно нижче й звичайно

звертають увагу на те, щоб він не поляризувався (потенціал його залишається незмінним). Однак при реєстрації вольтамперограм може протікати досить помітний струм, тому в дослідницьких роботах, особливо якщо метою є вимір  $E_{1/2}$ , рекомендується застосовувати триелектродний осередок. Крім зазначених електродів вона містить ще допоміжний електрод (платиновий дротик або пластинка, шар ртуті на дні осередку), що виступає струмовідводом від індикаторного електрода. У цьому випадку струм через електрод порівняння не протікає й він зберігає потенціал постійним.

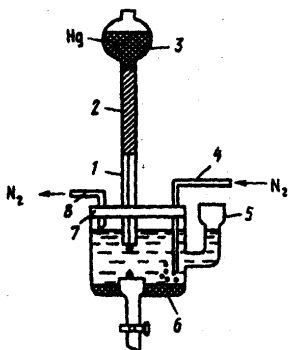


Рис. 1.15. Найпростіший полярографічний осередок: 1- скляний капіляр; 2 - поліетиленовий шланг; 3- груша з металічною ртуттю; 4- скляна трубочка з відтягнутим кінцем для введення азоту в осередок; 5- лійка для зміни розчину; 6 - донна ртуть (Hg - анод); 7 - поліетиленова кришка з отворами; 8- коротка скляна трубочка для видалення азоту.

Як електроди порівняння у вольтамперометрії застосовують частіше інших насичений каломельний (довідкові величини  $E_{1/2}$  звичайно приводять щодо цього електрода), а також хлоридсрібний. У рутинних роботах, мета яких - визначення концентрації, зручно використати шар ртуті на дні осередку (рис. 1.15), який звичайно зовуть ртутним анодом. Недолік цього електрода - те, що його потенціал залежить від складу розчину, що контактує з ним.

Індикаторними електродами служать мікроелектроди із ртуті, платини й струмопровідні вуглецеві матеріали (графіт,



скловуглець). Ртуть - рідкий метал і тому електродом може служити або нерухомо закріплена крапля, або краплі, що впливають під тиском стовпа ртуті з тонкого капіляра (див. рис. 1.15). Такий електрод називається крапаючим ртутним. Вольтамперограми, отримані в осередку із ртутним електродом, що крапає, називають полярограмами.

Для реєстрації класичних полярограм осередок з індикаторним ртутним електродом, що капає, і насиченим каломельним електродом порівняння (або донною ртуттю) через калібрований лінійний опір приєднують до джерела постійної напруги й змінюють потенціал зі швидкістю 2-5 мВ/с. Для забезпечення досить високої електропровідності в розчин вводять 0,05-1 моль/дм<sup>3</sup> розчин індиферентного електроліту (фону).

У цих умовах електричний еквівалент осередку можна спростити - представити у вигляді паралельно з'єднаних активного опору індикаторного електрода і ємності подвійного шару електрода. За винятком вимірів, проведених при високій чутливості приладу, можна зневажити струмом, що протікає через подвійний шар. Тому вид полярограми (поляризаційної кривої в координатах  $I - E$ ) визначається тільки величиною опору ртутного електрода, що капає.

Крапаючий ртутний електрод володіє двома, властивими тільки йому, якостями. По-перше, строге чергування зародження, росту й відриву краплі забезпечують добру відтворюваність площі, поверхні й постійне її поновлення. Тому відтворюваність полярограм практично абсолютна. По-друге, ртутний електрод у дуже широкому інтервалі потенціалів, обмеженому в анодній області електродними реакціями окислювання ртуті майже ідеально поляризується (+0,4 В в кислому, 0,06 В в лужному середовищі), а в катодну - реакціями відновлення іона  $H^+$  (від -1 до -1,5 В в залежності від концентрації кислоти) або катіона фонового електроліту (від -2 В для іонів лужних металів до -2,5 В для  $R_4N^+$ ). Це дозволяє вивчати й визначати речовини, що відновлюються при дуже високих негативних потенціалах, що неможливо на електродах з інших матеріалів.

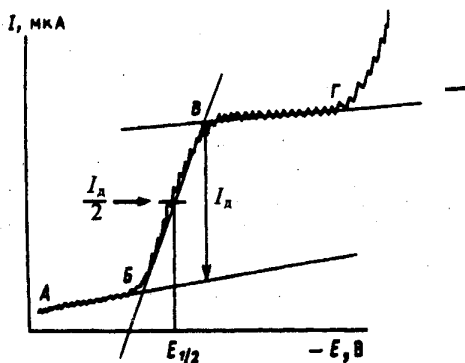


Рис. 1.16. Класична полярограма

Перед реєстрацією полярограми необхідно видалити розчинений кисень, оскільки він електроактивний. Зробити це можна, насичуючи розчин інертним газом (азот, аргон, гелій). У рутинних роботах з лужних розчинів кисень іноді видаляють за допомогою сульфіту натрію ( $O_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4$ ).

Класична полярограма в ідеалізованому виді зображена на рис.1.16. Її характеризують три параметри: сила струму  $I$ , мкА (або пропорційна величина — висота хвилі, мм), потенціал у точці максимального нахилу  $E_{1/2}$ , В, називаний потенціалом напівхвилі, і нахил. Вони й дозволяють використати полярографію як метод аналізу (сила струму пропорційна концентрації) і дослідження ( $E_{1/2}$  і нахил залежать від природи речовини).

Як видно з рис. 1.16, полярограма складається із трьох ділянок: пологої ділянки **А-В** від початку реєстрації полярограми до початку електрохімічної реакції, ділянки **Б-В**, що характеризується різким підйомом струму за рахунок електрохімічної реакції, і, нарешті, ділянки **В-Г**, що відповідає встановленню практично постійного значення струму. Підйом струму в точці  $\Gamma$  обумовлений новою електрохімічною реакцією. Розглянемо кожний із цих ділянок докладніше.

На початковій ділянці **А-Б** струм зі зміною потенціалу змінюється дуже слабо. Це означає, що до початку електрохімічної реакції (точка  $B$ ) ртутний електрод є майже ідеально поляризуємий. Невеликий струм, що протікає на початковій ділянці полярограми, називають залишковим. Основний

внесок у нього вносить формування подвійного електричного шару - конденсатора. Поверхня ртуті, як будь-якого металу, у розчині заряджена. При розімкненому ланцюзі ртуть заряджена позитивно. При збільшенні потенціалу позитивний заряд зменшується, досягає нуля (точка нульового заряду) при потенціалі, що залежить від природи аніона фону, і потім ртуть заряджається негативно. Це виражається так званою електрокапілярною кривою. Заряд молекулярного конденсатора, що утвориться, визначається співвідношенням

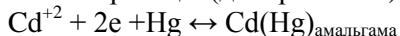
$$q = E/C_k,$$

де  $q$  - заряд;  $E$  — потенціал;  $C_k$  — ємність конденсатора. Відстань межу «пластинами» (одна - поверхня електрода, інша - площа, що проходить через центри найближчих до нього іонів) порядку 0,1 нм, тому ємність конденсатора досить велика.

Процес формування й зарядження конденсатора повторюється на кожній краплі й тому протікає невеликий, але постійний струм зарядження (ємнісний струм  $E_c$ ).

Другою складовою залишкового струму є струм, обумовлений відновленням електроактивних домішок, найчастіше недостатньо вилученого кисню. Залишковий струм не пов'язаний з концентрацією обумовленої речовини, тому його бажано зменшити. Внесок, електроактивних домішок, знижують, застосовуючи чисті реактиви й воду. А струм зарядження в умовах класичної полярографії знизити не можливо і це обмежує її можливості

При досягненні точки  $B$  (потенціал виділення) починається електрохімічна реакція (див. рис. 1.16), наприклад,



Із цього моменту зростання струму як би випереджає ріст потенціалу електрода - електрод деполаризується. Тому речовину, що бере участь в електрохімічній реакції, називають деполаризатором.

Спочатку розряджаються частки найбільш багаті енергією, тобто, що перебувають безпосередньо біля поверхні електрода, потім — частки з меншою енергією. Їхнє число росте за експонентою в міру зменшення їхньої енергії, за таким же законом росте й протікає через осередок фарадеевський струм. Навколо ртутної краплі створюється шар, збіднений деполаризатором, у який із глибини розчину дифундують іони того ж сорту. Але

звичайно швидкість електрохімічної реакції вище швидкості дифузії, тому встановлюється стабільна динамічна рівновага між силою струму ( $I$ ), градієнтом концентрації ( $dc/dx$ ) і товщиною дифузійного шару ( $\delta$ ), при якому всі іони деполяризатора, що досягли поверхні електрода, негайно відновлюються й струм досягає граничного значення, що не залежить від потенціалу (концепція дифузійного шару Нернста).

Масоперенос деполяризатора до поверхні електрода може здійснюватися не тільки за рахунок дифузії, але й механічної або теплової конвекції й електростатичного притягання полем електрода. У термостатованому розчині без перемішування конвекція будь-якого роду практично відсутня (строго говорячи, відбувається розмішування розчину падаючою краплею ртуті). Міграційну складову струму усувають, уводячи надлишок фонового електроліту. Частка струму, зумовлена деполяризатором, у цьому випадку мізерна в порівнянні зі струмом, що переноситься іонами фону. У підсумку граничний струм визначається тільки дифузією деполяризатора з об'єму розчину в збіднений біля-електродний шар і тому він називається дифузним,  $I_d$ .

Швидкість дифузії пропорційна різниці концентрацій в розчині,  $C^o$ , та біля поверхні електрода,  $C^s$ .

$$V_{\text{диф}} = k_1 (C^o - C^s)$$

тому дифузійний струм

$$I_d = k_2 V_{\text{диф}} = k_2 k_1 (C^o - C^s) = k (C^o - C^s).$$

При потенціалах граничного струму  $C^s \sim 0$ , тому граничний дифузійний струм пропорційний концентрації деполяризатора в розчині.

$$I_d = k C^o$$

Що входить у величину коефіцієнта пропорційності? Із закону Фарадея треба, що струм, обумовлений електрохімічною реакцією, пропорційний числу молів деполяризатора, що підходять до електрода в одиницю часу. Це число можна знайти з виразу закону Фіка. Подальші математичні викладки занадто трудомісткі, з ними можна ознайомитися в спеціальній літературі. Тут же обмежимося кінцевою формулою, отриманою Ільковичем, для ртутного електрода, що капає, при таких допущеннях: 1) швидкість дифузії є визначальним чинником (для оборотного електродного процесу це справедливо для будь-якої точки хвилі, для необоротного — тільки для потенціалів граничного струму); 2)

ртутна крапля є вільною кулею; 3) на відстанях  $x < r_{\text{електрода}}$  ( $x$  – відстань від поверхні електрода) сферичний ртутний електрод, що капає, можна вважати плоским, а дифузію до нього – лінійною (тобто в одному напрямку); 4) ріст поверхні ртутної краплі еквівалентний руху речовини до електрода.

Прі зазначених вище граничних умовах з обліком того, що площа електрода  $q = 0,85 m^{2/3} \times t^{2/3}$ , одержуємо рівняння Ільковича, що описує залежність граничного дифузійного струму від концентрації деполяризатора:

$$I_d = 607 n \times D^{1/2} \times m^{2/3} \times t^{1/6} \times C,$$

де:  $n$  — число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції;  $D$  — коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2 \times \text{с}^{-1}$ ;  $m$  — швидкість витікання ртуті,  $\text{мг} \times \text{с}^{-1}$ ;  $t$  — тривалість життя краплі (період крапання), с;  $C$  — концентрація,  $\text{ммоль/дм}^3$ ;  $I$  — струм,  $\text{мкА}$ .

Із цього рівняння видні ознаки дифузійного струму: він пропорційний квадратному кореню з висоти стовпа ртуті й росте з підвищенням температури.

Струм, що протікає через осередок, є сумою фарадеевського (аналітичний сигнал) і ємнісного (заважаючий вплив) струмів. При зниженні концентрації деполяризатора співвідношення  $I_F/I_c$  погіршується і стає важко виділити аналітичний сигнал на фоні перешкоди. Уже при концентрації деполяризатора порядку  $10^{-5}$  М фарадеевський і ємнісний струми зрівнюються по величині, тому класична полярографія непридатна для визначення більш низьких концентрацій деполяризатора.

Співвідношення  $I_F/I_c$  можна поліпшити за рахунок: збільшення  $I_F$ ; зменшення  $I_c$ ; розділення  $I_F$  і  $I_c$ .

Ці можливості за рахунок іншого, чим у класичній полярографії способу розгорнення потенціалу й іншого способу виміру струму, реалізуються в осцилографічній полярографії й інверсійної вольтамперометрії (збільшення  $I_F$ ), імпульсної й квадратно-хвильової перемінно-струмової полярографії (зменшення  $I_c$ ) і синусоїдальної перемінно-струмової полярографії (розділення  $I_F$  і  $I_c$ ).

В аналітичній практиці широко відомі два різновиди перемінно-струмової полярографії: синусоїдальна й квадратно-хвильова [9]. На рис. 1.17 показане співвідношення між класичною й перемінно-струмовою полярограмами для оборотного

електродного процесу. Амплітуда змінного струму досягає максимальної величини при потенціалі напівхвилі на класичній полярограмі. Характеристиками перемінно-струмової полярограми є потенціал піка  $E_p$ , ширина піка на половині висоти й струм  $I$  або висота  $H$  піка. Висота піка лінійно залежить від концентрації деполаризатора.

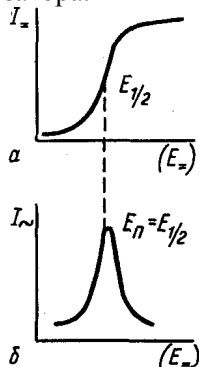


Рис. 1.17. Співвідношення між класичною (а) і перемінно-струмовою (б) полярограмами

У вітчизняній аналітичній практиці широко використовується полярограф універсальний ПУ-1. Він призначений для якісного й кількісного аналізу розчинів, а також для електрохімічних досліджень.

Зокрема, полярограф може бути використаний для визначення домішок у металах, сплавах, напівпровідниках, хімічних реактивах та ін., для контролю чистоти повітря, води, харчових продуктів і медичних препаратів, для проведення біохімічних досліджень, а також для вивчення електродних, адсорбційних, окислювально-відновних процесів, у хімії комплексних сполук та ін. [3,6,7,8-12].

Полярограф використовується в заводських і науково-дослідних лабораторіях різних галузей народного господарства.

У полярографі ПУ-1 передбачені такі варіанти полярографії:

- а) постійна-струмова (звичайна й диференціальна);
- б) перемінно-струмова із прямокутною формою поляризуючої напруги;

в) перемінно-струмова із синусоїдальною формою поляризуючої напруги;

г) імпульсна диференціальна;

л) інверсійний режим з попереднім нагромадженням.

Полярोगраф ПУ-1 може працювати із трьома видами робочих електродів: звичайним ртутно-краплинним, що повільно капає й стаціонарним ртутними електродами (стаціонарний електрод поставляється по окремому замовленню). Застосування ртутного електрода, що повільно капає, і наявність системи синхронізації в полярोगрафі дозволяє знімати полярोगрами на кожній ртутній краплі (подібно до осцилографічної полярोगрафії). Використання стаціонарного ртутного електрода дозволяє вести аналіз із попереднім електролізом (нагромадженням) при перемішуванні й без перемішування розчину.

У полярोगрафі передбачена можливість роботи при природному й при примусовому відриві ртутних крапель. Він забезпечує роботу як у двох, так і в триелектродних режимах електролітичного осередку.

Технічні дані полярोगрафа дозволяють одержувати на фоні  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$  або  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$  високі аналітичні характеристики полярोगрафічних методик (табл. 1 і 2).

У літературі викладена велика кількість полярोगрафічних методик визначення різних деполаризаторів у різних природних і техногенних об'єктах. Для прикладу на рис. 4 наведені перемінно-струмові полярोगрами стічних вод гальванічних виробництв, отримані на фоні  $0,1 \text{ моль/л NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ моль/л NH}_4\text{OH}$ .

Таблиця 1.3 Нижні границі обумовлених змістів кадмію в різних варіантах полярографії

Варіант полярографії	$C_n$ кадмію моль/л	Середнє квадратичне відхилення визначень	
		при концентрації кадмію, моль/л	%, не більше
1. Постійна-струмова	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$ $1 \times 10^{-4}$	4 6
2. Змінно -струмова: а) із прямокутною формою поляризууючої U	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-6}$	4
б) те ж при роботі в інверсійному режимі з попереднім нагромадженням	$1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-8}$	15
В) те ж при знятті полярограм на кожній ртутній краплі	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	8
г) із синусоїдальною формою поляризууючої напруги	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	8

Таблиця 1.4 Селективність визначення кадмію в різних варіантах полярографії

Варіант полярографії	Концентрація, моль/л		Співвідно- шення кон- центрацій (кадмій, мідь)
	кадмію	міді	
Постійна-струмова	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$	1:10
Змінно -струмова з прямо- кутною формою поляризууючої напруги	$5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-3}$	1:5000
Інверсійний режим з попереднім нагромадженням	$5 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-3}$	1:30000



### 1.3.2. Лабораторна робота 1.4 Визначення масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) методом перемінно-струмової полярографії в стічних водах [13]

Попередня інформація

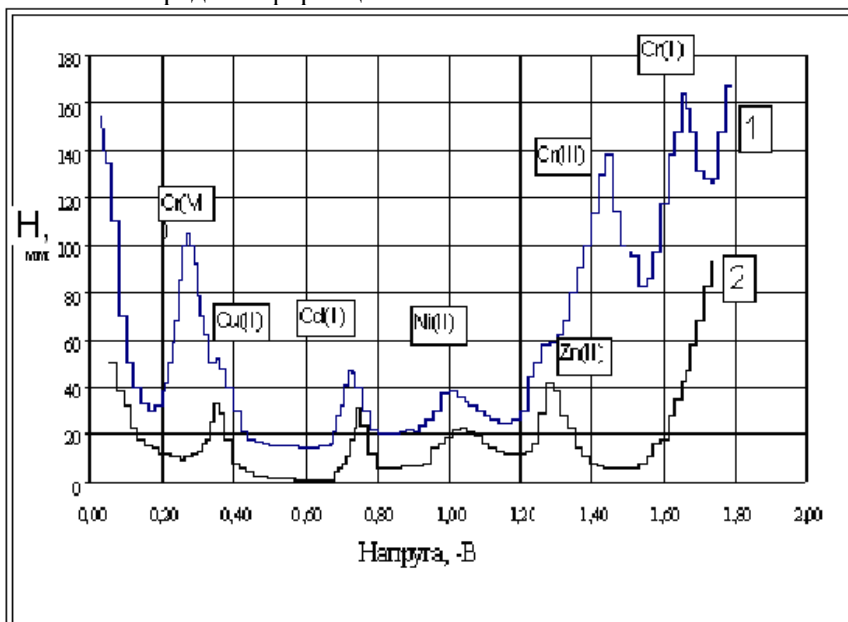


Рис. 1.18. Змінно-струмові вольтамперограми стічної води гальванічних виробництв до (1) і після (2) введення  $\text{BaCl}_2$

#### 1 Галузь застосування

Цей документ встановлює методику виконання вимірювань масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) при спільній присутності в очищених зворотних водах полярографічним методом (далі - МВВ).

Діапазон вимірювань масових концентрацій металів у очищених стічних водах становить:

- для хрому(VI) - від 0,20 до 3,00 мг/дм<sup>3</sup> включно;
- для міді(II) - від 0,25 до 3,00 мг/дм<sup>3</sup> включно;
- для кадмію(II) - від 0,20 до 2,00 мг/дм<sup>3</sup> включно;
- для цинку(II) - від 0,50 до 5,00 мг/дм<sup>3</sup> включно.

Метод придатний для вимірювання:

масової концентрації хрому(VI) у присутності сумірних концентрацій кадмію(II), 5-кратного надлишку міді(II), будь-яких концентрацій цинку(II);

масової концентрації міді(II) у присутності сумірних концентрацій кадмію(II), 50-кратного надлишку хрому(VI), будь-яких концентрацій цинку(II);

масової концентрації кадмію(II) у присутності будь-яких концентрацій інших металів;

масової концентрації цинку(II) у присутності сумірних концентрацій кадмію(II), 50-кратного надлишку хрому(VI).

## 2 Норми та характеристики похибки вимірювань

Норми похибки вимірювань масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) у стічних водах регламентовано ДСТУ 27384 і наведено у таблиці 1.

Таблиця 1 - Норми похибки вимірювань масової концентрації металів у стічних водах

Метал	Діапазон вимірювань масової концентрації металу, мг/дм <sup>3</sup>	Норми відносної похибки, $\pm \delta$ , %
Хром(VI)	Понад 0,01 до 1,00 включно	50
	Понад 1,00	25
Мідь(II)	Понад 0,10 до 1,00 включно	25
	Понад 1,00	10
Кадмій(II)	Понад 0,01 до 1,00 включно	15
	Понад 1,00	10
Цинк(II)	Понад 0,01 до 1,00 включно	50
	Понад 1,00 включно	25

МБВ забезпечує виконання вимірювань масової концентрації металів у очищених стічних водах із границями сумарної відносної похибки, ( $\pm \delta$ ), %, значення яких при довірчій ймовірності  $P = 0,95$  для результату, середнього з двох паралельних вимірювань,  $n = 2$ , наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 - Границі сумарної відносної похибки вимірювань масової концентрації металів у очищених стічних водах при довірчій ймовірності  $P = 0,95$  для результату, середнього з двох паралельних вимірювань,  $n = 2$

Метал	Діапазон вимірювань масової концентрації металу, мг/дм <sup>3</sup>	Границі сумарної відносної похибки, $\pm\delta$ , %
Хром(VI)	Від 0,20 до 1,00 включно	20 - 12
	Понад 1,00 до 3,00 включно	12
Мідь(II)	Від 0,25 до 1,00 включно	25 - 18
	Понад 1,00 до 3,00 включно	18
Кадмій(II)	Від 0,20 до 1,00 включно	15 - 10
	Понад 1,00 до 2,00 включно	10
Цинк(II)	Від 0,50 до 1,00 включно	20
	Понад 1,00 до 5,00 включно	20 - 16

Значення границь сумарної відносної похибки вимірювань у будь-якій проміжній точці діапазону вимірювань масової концентрації металів розраховують за рекомендаціями додатку А.

3 Засоби вимірювальної техніки, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали

### 3.1 Засоби вимірювальної техніки

3.1.1 Полярोगраф ПУ-1 або аналогічний із ртутним крапельним електродом, укомплектований полярографічною ячейкою з донною ртуттю

3.1.2 Лінійка вимірювальна металева з ціною поділки 1 мм за ГОСТ 427

3.1.3 Колби мірні 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 за ГОСТ 1770

3.1.4 Піпетки мірні з однією позначкою 2-2-5, 2-2-10 за ГОСТ 29169

3.1.5 Піпетки мірні градуйовані 1-2-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 за ГОСТ 29227

3.1.6 Циліндри мірні 1-50, 1-100, 1-500 за ГОСТ 1770

3.1.7 Терези лабораторні загального призначення 3 класу з найбільшим навантаженням 200 г та похибкою зважування не більше 0,05 г за ГОСТ 24104

3.1.8 Державний стандартний зразок складу розчину іонів хрому(VI) з атестованим значенням масової концентрації іонів хрому(VI) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.84-98

3.1.9 Державний стандартний зразок складу розчину іонів міді(II) з атестованим значенням масової концентрації іонів міді(II) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.47-96

3.1.10 Державний стандартний зразок складу розчину іонів кадмію(II) з атестованим значенням масової концентрації іонів кадмію(II) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.42-96

3.1.11 Державний стандартний зразок складу розчину іонів цинку(II) з атестованим значенням масової концентрації іонів цинку(II) 1,0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.63-96

### 3.2 Реактиви

3.2.1 Вода дистильована за ГОСТ 6709

3.2.2 Кислота хлоридна, *HCl*, за ГОСТ 3118

3.2.3 Аміак водний, *NH<sub>4</sub>OH*, за ГОСТ 3760

3.2.4 Амоній хлористий, *NH<sub>4</sub>Cl*, за ГОСТ 3773

3.2.5 Барій хлористий, *BaCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O*, за ГОСТ 4108

3.2.6 Кислота нітратна концентрована ч.д.а, густина 1,39-1,40 г/см<sup>3</sup> за ГОСТ 4461

### 3.3 Матеріали та устаткування

3.3.1 Аргон стиснутий за ГОСТ 10157 або азот стиснутий за ГОСТ 9293

3.3.2 Балон аргонівий або азотний

3.3.3 Папір фільтрувальний “синя стрічка” за ГОСТ 12026

### 3.4 Хімічний посуд

3.4.1 Стакани хімічні термостійкі місткістю 200 см<sup>3</sup> за ГОСТ 25336

3.4.2 Лійки лабораторні за ГОСТ 25336

3.4.3 Скло годинникове

Кваліфікація реактивів має бути не гірша за “ч.д.а.”, якщо не вказано інше.

Допускається застосовувати інші засоби вимірювальної техніки з метрологічними характеристиками та допоміжні пристрої, реактиви та матеріали з показниками якості не нижчими за установлені цією МБВ.

Усі засоби вимірювальної техніки мають бути повірені або атестовані в установленому порядку.

## 4 Метод вимірювання

Метод вимірювань масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) – перемінно-струмова полярографія. Метод засновано на властивості іонів хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) зворотно відновлюватись на ртутному крапельному електроді під дією поляризуючої напруги, що повільно змінюється, та перемінної напруги малої амплітуди. При цьому на полярограмі одержують пік, висота якого пропорційна концентрації металу, а положення максимуму на осі поляризуючої напруги дає можливість встановити, який саме метал присутній у розчині.

Як фоновий електроліт використовують аміачно-хлоридний буферний розчин зі значенням рН 9,7 та молярною концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

На даному фоні хром(VI) утворює три піки з потенціалами відновлення відповідно: -0,25 В; -1,38 В; -1,67 В по відношенню до донної ртуті.

Мідь(II) утворює два піки з потенціалами відновлення відповідно: -0,14 В та -0,34 В.

Кадмій(II) утворює один пік з потенціалом відновлення відповідно: -0,74 В.

Цинк(II) утворює один пік з потенціалом відновлення відповідно: -1,28 В.

Для кількісного визначення хрому(VI) використовують пік з потенціалом -0,25 В; для міді(II) – з потенціалом -0,34 В; для кадмію(II) – з потенціалом -0,74 В; для цинку(II) – з потенціалом -1,28 В.

Мідь(II) і цинк(II) у присутності хрому(VI) визначають із попереднім додаванням у розчин, що аналізується, розчину барію хлористого, який з хромом(VI) утворює осад барію хромату, невідновлюваний на ртутному крапельному електроді.

Встановлюють градувальні характеристики і за встановленими градувальними характеристиками визначають масові концентрації металів у аліквоті проби.

Розрахунковим методом встановлюють масові концентрації металів у вихідній пробі.

#### 5 Вимоги безпеки

5.1 При виконанні вимірювань необхідно дотримуватись вимог НАОП 1.3.10-1.06.77 “Общие правила безопасной работы в химических лабораториях” (затверджено 27.07.77 р. Мінхімпромом СРСР), НАОП 1.1.10 - 1.01.85 “Правила техники безопасности при

експлуатації електроустановок» (затверджено 10.09.85 Міненерго СРСР і ЦК галузевої профспілки), інструкцій з охорони праці та інструкцій щодо заходів пожежної безпеки для фахівців вимірювальної лабораторії, які використовують цю МБВ, а також вимог експлуатаційної документації на засоби вимірювальної техніки та допоміжні пристрої.

5.2 Вміст шкідливих речовин у повітрі робочої зони не повинен перевищувати ГДК, встановлені за ГОСТ 12.1.005.

5.3 Лабораторне приміщення повинно бути обладнане припливно-витяжною вентиляцією з кратністю обміну повітря 5

5.4 При виконанні вимірювань необхідно дотримуватись вимог безпеки інструкції з охорони праці для фахівців вимірювальної лабораторії, яка затверджена в установленому порядку і містить у собі розділи пожежної безпеки, електробезпеки та безпеки при роботі з хімічними та токсичними речовинами, в тому числі зі ртуттю, легкозаймистими рідинами, концентрованими кислотами та стиснутими газами.

## 6 Вимоги до кваліфікації операторів

До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються студенти, які відповідають вимогам згідно ГОСТ і успішно здали «допуск» викладачеві

## 7 Умови виконання вимірювань

При виконанні вимірювань дотримуються таких умов:

- температура оточуючого повітря  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ;
- атмосферний тиск від 630 до 800 мм рт.ст.;
- відносна вологість повітря не більше 80 %;
- напруга в електричній мережі  $(220 \pm 20)$  В при частоті струму  $(50 \pm 1)$  Гц;

## 8 Підготовка до виконання вимірювань

При підготовці до виконання вимірювань масової концентрації хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) здійснюють:

- приготування розчинів;
- приготування градуювальних розчинів;
- підготовку до роботи полярографа ПУ-1;
- встановлення градуювальної характеристики;
- відбір проб;
- пробопідготовку.

## • 8.1 Приготування розчинів

8.1.1 Приготування аміачно-хлоридного буферного розчину з молярною концентрацією  $0,5 \text{ моль/дм}^3$

В мірну колбу місткістю  $1000 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770 вносять наважку амонію хлористого масою  $(26,75 \pm 0,01) \text{ г}$ , мірним циліндром додають  $38 \text{ см}^3$  концентрованого розчину аміаку і розчиняють водою дистильованою. Об'єм розчину доводять до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом трьох місяців.

8.1.2 Приготування розчину барію хлористого з молярною концентрацією еквівалентів  $1,0 \text{ моль/дм}^3$

В мірну колбу місткістю  $1000 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770 вносять наважку  $(244,26 \pm 0,01) \text{ г}$  барію хлористого двухводного, розчиняють у невеликій кількості води дистильованої, об'єм розчину доводять до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

8.1.3 Приготування розчину аміаку з масовою часткою 10 %

У мірну колбу місткістю  $1000 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770 вносять  $422 \text{ см}^3$  аміаку концентрованого, вміст колби доводять до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

8.1.4 Приготування розчину хлоридної кислоти (1:1)

У мірний циліндр за п.3.1.6 вливають  $250 \text{ см}^3$  кислоти хлоридної концентрованої ( $d = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) і обережно додають  $250 \text{ см}^3$  води дистильованої. Розчин переносять у скляну або поліетиленову посудину, перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

8.2 Приготування стандартних розчинів металів

8.2.1 Приготування стандартного розчину з масовою концентрацією хрому(VI)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$

Піпеткою за ГОСТ 29169 відбирають  $5 \text{ см}^3$  ДСЗУ 022.84-98 за п.3.1.8, переносять у мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770, доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у склянці з пришліфованою пробкою в умовах лабораторії протягом трьох місяців.

8.2.2 Приготування стандартного розчину з масовою концентрацією міді(II)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$

Піпеткою за ГОСТ 29169 відбирають  $5 \text{ см}^3$  ДСЗУ 022.47-96 за п.3.1.9, переносять у мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770, доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у склянці з пришліфованою пробкою в умовах лабораторії протягом трьох місяців.

8.2.3 Приготування стандартного розчину з масовою концентрацією кадмію(II)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$

Піпеткою за ГОСТ 29169 відбирають  $5 \text{ см}^3$  ДСЗУ 022.42-96 за п.3.1.10, переносять у мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770, доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у склянці з пришліфованою пробкою в умовах лабораторії протягом трьох місяців.

8.2.4 Приготування стандартного розчину з масовою концентрацією цинку(II)  $50,0 \text{ мг/дм}^3$

Піпеткою за ГОСТ 29169 відбирають  $5 \text{ см}^3$  ДСЗУ 022.63-96 за п.3.1.11, переносять у мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770, доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у склянці з пришліфованою пробкою в умовах лабораторії протягом трьох місяців.

### 8.3 Приготування градуювальних розчинів

#### 8.3.1 Приготування градуювальних розчинів хрому (VI)

В мірні колби місткістю  $50 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770 піпетками за ГОСТ 29227 послідовно відміряють  $0,0$  (холоста проба);  $0,2$ ,  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $1,5$ ;  $2,0$ ;  $2,5 \text{ см}^3$  стандартного розчину, приготовленого за п.8.2.1, додають мірним циліндром по  $10 \text{ см}^3$  аміачно-хлоридного буферного розчину за п.8.1.1 і доводять об'єм кожного з розчинів до позначки водою дистильованою. Масова концентрація хрому(VI) у приготовлених у такий спосіб градуювальних розчинах



складає відповідно 0,00 (холоста проба); 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 мг/дм<sup>3</sup>. Для кожного значення масової концентрації хрому (VI) готують серію з п'яти градувальних розчинів.

#### 8.3.2 Приготування градувальних розчинів міді(II)

В мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770 піпетками за ГОСТ 29227 послідовно відміряють 0,0 (холоста проба); 0,30, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см<sup>3</sup> стандартного розчину, приготовленого за п.8.2.2, додають мірним циліндром по 10 см<sup>3</sup> аміачно-хлоридного буферного розчину за п.8.1.1, по 2 см<sup>3</sup> розчину барію хлористого за п.8.1.2 і доводять об'єм кожного з розчинів до позначки водою дистильованою. Через 20 - 30 хвилин вміст колб фільтрують через фільтр "синя стрічка". Масова концентрація міді(II) у приготовлених у такий спосіб градувальних розчинах складає відповідно 0,00 (холоста проба); 0,30; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 мг/дм<sup>3</sup>. Для кожного значення масової концентрації міді(II) готують серію з п'яти градувальних розчинів.

#### 8.3.3 Приготування градувальних розчинів кадмію(II)

В мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770 піпетками за ГОСТ 29227 послідовно відміряють 0,0 (холоста проба); 0,2, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 см<sup>3</sup> стандартного розчину, приготовленого за п.8.2.3, додають мірним циліндром по 10 см<sup>3</sup> аміачно-хлоридного буферного розчину за п.8.1.1 і доводять об'єм кожного з розчинів до позначки водою дистильованою. Масова концентрація кадмію(II) у приготовлених у такий спосіб градувальних розчинах складає відповідно 0,00 (холоста проба); 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мг/дм<sup>3</sup>. Для кожного значення масової концентрації кадмію(II) готують серію з п'яти градувальних розчинів.

#### 8.3.4 Приготування градувальних розчинів цинку(II)

В мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770 піпетками за ГОСТ 29227 послідовно відміряють 0,0 (холоста проба); 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,5; 5,0 см<sup>3</sup> стандартного розчину, приготовленого за п.8.2.4, додають мірним циліндром по 10 см<sup>3</sup> аміачно-хлоридного буферного розчину за п.8.1.1, по 2 см<sup>3</sup> розчину барію хлористого за п.8.1.2 і доводять об'єм кожного з розчинів до позначки водою дистильованою. Через 20 - 30 хвилин вміст колб фільтрують через фільтр "синя стрічка". Масова концентрація цинку(II) у приготовлених у такий спосіб градувальних розчинах складає відповідно 0,00 (холоста проба); 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,50; 5,0

мг/дм<sup>3</sup>. Для кожного значення масової концентрації цинку(II) готують серію з п'яти градувальних розчинів.

Градувальні розчини готують у день використання.

#### 8.4 Підготовка полярографа ПУ-1 до вимірювань

Підготовку полярографа ПУ-1 до вимірювань проводять згідно вимог експлуатаційної документації на прилад

#### 8.5 Встановлення градувальних характеристик

##### 8.5.1 Встановлення градувальної характеристики для хрому(VI)

У полярографічну ячейку піпеткою за ГОСТ 29169 вносять 5 см<sup>3</sup> градувального розчину, приготовленого за п.8.3.1. Видаляють із розчину кисень пропусканням через розчин аргону або азоту протягом 10 хвилин. Знімають переміннострумову полярограму у таст-режимі в інтервалі напруги від -0,05 до -0,5 В при амплітуді перемінного струму 20 - 30 мВ, швидкості подачі напруги 2 мВ/с, діапазоні струму 10 - 25. Операцію повторюють тричі для кожного з градувальних розчинів, починаючи з розчину з найменшою концентрацією хрому(VI).

Лінійкою вимірюють висоти піків. За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійної градувальної характеристики: висота піку,  $L$ , мм – масова концентрація іонів хрому (VI),  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для діапазону градування від 0,20 до 2,50 мг/дм<sup>3</sup> включно та відповідні похибки градування.

##### 8.5.2 Встановлення градувальної характеристики для міді(II)

У полярографічну ячейку вносять 4 – 5 см<sup>3</sup> градувального розчину, приготовленого за п.8.3.2. Видаляють з розчину кисень шляхом пропускання через розчин аргону або азоту на протязі 10 хвилин. Знімають переміннострумову полярограму у таст-режимі у інтервалі напруги від -0,2 до -0,6 В при амплітуді перемінного струму 20 - 30 мВ, швидкості подачі напруги 2 мВ/с, діапазоні струму 10 - 25. Операцію повторюють тричі для кожного з градувальних розчинів, починаючи з розчину з найменшою концентрацією міді(II).

Лінійкою вимірюють висоти піків. За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійної градувальної характеристики: висота піку,  $L$ , мм – масова концентрація іонів

міді(II)  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для діапазону градування від 0,25 до 2,50 мг/дм<sup>3</sup> включно та відповідні похибки градування.

8.5.3 Встановлення градувальної характеристики для кадмію(II)

У полярографічну ячейку вносять 4 – 5 см<sup>3</sup> градувального розчину, приготовленого за п.8.3.3. Видаляють з розчину кисень шляхом пропускання через розчин аргону або азоту на протязі 10 хвилин. Знімають переміннострумову полярограму у таст-режимі у інтервалі напруги від -0,5 до -0,9 В при амплітуді перемінного струму 20 - 30 мВ, швидкості подачі напруги 2 мВ/с, діапазоні струму 5 – 10. Операцію повторюють тричі для кожного з градувальних розчинів, починаючи з розчину з найменшою концентрацією кадмію(II).

Лінійкою вимірюють висоти піків. За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійної градувальної характеристики: висота піку,  $L$ , мм – масова концентрація іонів кадмію(II),  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для діапазону градування від 0,20 до 2,00 мг/дм<sup>3</sup> включно та відповідні похибки градування.

8.5.4 Встановлення градувальної характеристики для цинку(II)

У полярографічну ячейку вносять 4 – 5 см<sup>3</sup> градувального розчину, приготовленого за п.8.3.4. Видаляють з розчину кисень шляхом пропускання через розчин аргону або азоту на протязі 10 хвилин. Знімають переміннострумову полярограму у таст-режимі у інтервалі напруги від 0,9 до -1,6 В при амплітуді перемінного струму 30 мВ, швидкості подачі напруги 2 мВ/с, діапазоні струму 10 – 25. Операцію повторюють тричі для кожного з градувальних розчинів, починаючи з розчину з найменшою концентрацією цинку(II).

Лінійкою вимірюють висоти піків. За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійної градувальної характеристики: висота піку,  $L$ , мм – масова концентрація іонів цинку(II),  $\rho$ , мг/дм<sup>3</sup>, для діапазону градування від 0,50 до 5,00 мг/дм<sup>3</sup> включно та відповідні похибки градування.

## 8.6 Відбір проб

Відбір проб очищених стічних вод здійснюють за КНД 211.1.0.009. Проби відбирають у скляні ємності. Об'єм проби, яка відбирається, має бути не менше 200 см<sup>3</sup>.

Проби не консервують. Їх можна зберігати при кімнатній температурі. Якщо проведення аналізу неможливе одразу після відбору проб, їх консервують додаванням кислоти азотної концентрованої за п.3.2.6, виходячи з розрахунку  $1 \text{ см}^3$  кислоти азотної на  $1 \text{ дм}^3$  проби.

#### 8.7 Пробопідготовка

Якщо проба води, відібрана для аналізу, містить залізо, його перешкоджаючий вплив усувають попереднім осадженням у лужному середовищі.

Заважаючий вплив розчиненого кисню усувають продуванням аргону або азоту протягом 10 хвилин в електролітичній ячейці.

Пробу фільтрують через паперовий фільтр “синя стрічка”.

#### 9 Виконання вимірювань

При виконанні вимірювань масових концентрацій металів в очищених стічних водах виконують наступні операції.

9.1 У дві мірні колби місткістю  $50 \text{ см}^3$  за ГОСТ 1770 піпеткою за ГОСТ 29227 вносять аліквоти стічної води об'ємом  $20 - 35 \text{ см}^3$ , доводять рН води до  $6,5 - 7,5$  додаванням по краплях розчину аміаку за п.8.1.3 або розчину кислоти соляної за п.8.1.4. В обидві колби мірним циліндром вносять по  $10 \text{ см}^3$  аміачно-хлоридного буферного розчину за п.8.1.1, а в одну з них додають  $2 \text{ см}^3$  барію хлористого, приготовленого за п.8.1.2. Вміст колб доводять до позначки водою дистильованою. Через  $20 - 30$  хвилин після відстоювання вміст колби з барієм хлористим відфільтровують через паперовий фільтр “синя стрічка”.

9.2 Піпеткою за ГОСТ 29169 у полярографічну ячейку вносять  $5 \text{ см}^3$  розчину, не обробленого барієм хлористим, видаляють кисень струмом аргону або азоту і знімають перемінно-струмову полярограму у таст-режимі, у інтервалі напруги від  $-0,05$  до  $-1,6 \text{ В}$ , при амплітуді перемінного струму  $30 \text{ мВ}$ , швидкості подачі напруги  $2 \text{ мВ/с}$ , діапазоні струму  $10 - 25$ .

Піпеткою за ГОСТ 29169 у полярографічну ячейку вносять  $5 \text{ см}^3$  фільтрату розчину, обробленого барієм хлористим, видаляють кисень струмом аргону або азоту і знімають перемінно-струмову полярограму за тих же умов.

9.3 Лінійкою за п.3.1.2 вимірюють висоти піків: хрому(VI) і кадмію(II) - на полярограмі розчину без додавання барію хлористого, міді(II) і цинку(II) - на полярограмі розчину з

додаванням барію хлористого. Вимірювання за вище описаною процедурою повторюють двічі.

9.4 Результати вимірювання висоти піків записують до третьої значущої цифри.

#### 10 Обробка та оформлення результатів вимірювань

10.1 Масові концентрації металів у розчинах за п.9.1,  $\rho_{\text{гр}(i)}$ , мг/дм<sup>3</sup> знаходять за допомогою попередньо встановлених за п.8.5 параметрів відповідних градувальних характеристик. Результати записують до третьої значущої цифри.

Масову концентрацію металу у вихідній пробі,  $\rho_i$ , мг/дм<sup>3</sup>, розраховують за формулою:

$$\rho_i = \frac{\rho_{\text{гр}(i)} \times V_{\text{к}}}{V_0}, \quad (1)$$

де  $V_{\text{к}}$  - об'єм мірної колби, яку використовують для підготовки аликвоти проби до полярографування, см<sup>3</sup>;

$V_0$  – об'єм аликвоти проби, взятий для аналізу, см<sup>3</sup>.

Результати обчислень за формулою (1) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

Примітка. Масову концентрацію металу у вихідній пробі,  $\rho_i$ , мг/дм<sup>3</sup>, допустимо розраховувати за методом стандартних добавок згідно з додатком Б.

10.2 Результати вимірювань масової концентрації металів у вихідній пробі розраховують за формулою (2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань  $\rho_1, \rho_2$

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (2)$$

розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності,  $d_{\text{зб}}$ , мг/дм<sup>3</sup> (формула (3)):

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq d_{\text{зб}}. \quad (3)$$

10.4 Результат вимірювання представляють у вигляді:

$$(\rho \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3; P = 0,95; n = 2)$$

де  $\pm \Delta$  - границі абсолютної похибки результату вимірювання масової концентрації металу для довірчої ймовірності  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup>;

$n$  – кількість паралельних вимірювань, за якими було отримано результат;

або

результат вимірювання масової концентрації металу ( $\rho$ ), мг/дм<sup>3</sup>, границі сумарної відносної похибки  $\pm \delta$ , %;  $P = 0,95$ ;  $n = 2$ .

Результат вимірювання повинен закінчуватись тим же десятковим розрядом, що і абсолютна похибка вимірювання.

10.5 Границі абсолютної похибки результату вимірювання масової концентрації металу обчислюють за формулою:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \rho}{100}. \quad (4)$$

Результат обчислень за формулою (4) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

10.6 Результати вимірювань заносять до протоколу.

11 Контроль похибки

11.1 Контроль відтворюваності вимірювань проводять за розходженням результатів двох повторних одиничних вимірювань масової концентрації металу у робочій пробі,  $\rho_1$  і  $\rho_2$ , виконаних різними виконавцями.

Рішення про задовільність відтворюваності приймають, якщо виконується вимога:

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq d_e, \quad (5)$$

де  $d_e$  - норматив оперативного контролю відтворюваності для двох повторних вимірювань та довірчої ймовірності  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup>,

При незадовільних результатах контролю збіжності чи відтворюваності вимірювань, вимірювання припинити, з'ясувати та усунути причини, що призвели до цього.

11.2 Контроль похибки вимірювань проводять за результатами вимірювання масової концентрації металу у трьох контрольних зразках, отриманих з однієї проби води, а саме:

$\rho$  - у пробі води, що аналізується;

$\rho^*$  - у пробі води, розведений у  $r$  разів ( $r$  повинно становити не менше, ніж 1,5);

$\rho^{**}$  - у пробі води, розведений у  $r$  разів із введеною добавкою  $\rho_q$ , що має складати 50 – 150 % від масової концентрації металу у пробі води, розведений у  $r$  разів.

Об'єм добавки розраховують за формулою

$$V_q = \frac{\rho_q \cdot V_n}{\rho_{ст}}, \quad (6)$$

де  $V_q$  - об'єм добавки, см<sup>3</sup>;

$\rho_q$  - концентрація добавки, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_n$  - об'єм мірної колби, що використовується для приготування контрольного зразка з добавкою, см<sup>3</sup>;

$\rho_{ст}$  - концентрація стандартного розчину металу, з якого відбирається добавка об'ємом  $V_q$ , мг/дм<sup>3</sup>.

Рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$\sqrt{(\rho^{**} - \rho^* - \rho_q)^2 + (r \cdot \rho^* - \rho_{ст})^2} \leq 0,01 \cdot K \cdot \rho, \quad (7)$$

де  $K$  - норматив оперативного контролю похибки, %.

Якщо масова концентрація металу у пробі, що аналізується, не дозволяє виконати розведення або внесення добавки для отримання контрольного зразка, що відповідає встановленому діапазону вимірювань, контроль похибки вимірювань проводять за результатами вимірювання масової концентрації металу у двох відповідних контрольних зразках.

Якщо контроль похибки вимірювань проводять лише за добавками або лише за розведеннями, рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$|\rho^{**} - \rho^* - \rho| \leq 0,01 \cdot K' \cdot \rho \quad (8)$$

де  $K'$  - норматив оперативного контролю похибки за вище означених умов.

При незадовільних результатах контролю похибки вимірювань, вимірювання припинити, з'ясувати та усунути причини, що призвели до цього.

11.3 Контроль стабільності градувальної характеристики проводять шляхом полярографування щойно приготовлених градувальних розчинів з масовою концентрацією металів 0,50 мг/дм<sup>3</sup> та 2,00 мг/дм<sup>3</sup> відповідно до вимог п.8.5. Відносне відхилення отриманих масових концентрацій металів від приписаних значень не повинно перевищувати нормативу контролю стабільності відповідної градувальної характеристики.

Норматив контролю стабільності градувальної характеристики складає:

для вимірювань масової концентрації хрому (VI) - 10 %;

для вимірювань масової концентрації міді(II) - 14 %;

для вимірювань масової концентрації кадмію(II) - 6 %;

для вимірювань масової концентрації цинку(II) - 14 %.

Якщо умова стабільності градувальної характеристики не виконується тільки для одного градувального розчину, виконують повторне вимірювання цього розчину з метою виключення результату вимірювання, що містить надмірну похибку. В противному разі градувальну характеристику будують заново.

Контроль стабільності градувальної характеристики проводять не рідше одного разу в квартал, а також при заміні реактивів.

## 12 Нормативні посилання

У даному документі використані посилання на такі стандарти та нормативні документи (далі - НД):

Позначення НД	Найменування НД	Пункт МВВ
ГОСТ 12.1.005	ССБТ. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования	5.2
ГОСТ 427	Линейки измерительные металлические. Технические условия	3.1.2
ГОСТ 1770-	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия	3.1.3, 3.1.6
ГОСТ 3118	Кислота соляная. Технические условия	3.2.2
ГОСТ 3760	Аммиак водный. Технические условия	3.2.3



	условия	
ГОСТ 3773	Аммоний хлористый. Технические условия	3.2.4
ГОСТ 4108	Барий хлористый. Технические условия	3.2.5
ГОСТ 4461	Кислота азотная. Технические условия	3.2.6
ГОСТ 6709	Вода дистиллированная. Технические условия	3.2.1
ГОСТ 9293	Азот газообразный и жидкий. Технические условия	3.3.1
ГОСТ 10157	Аргон газообразный и жидкий. Технические условия	3.3.1
ГОСТ 12026	Бумага фильтровальная. Технические условия	3.3.3
ГОСТ 24104	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия	3.1.7
ГОСТ 25336	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры	3.4.1, 3.4.2
ДСТУ 27384	Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств	2
ГОСТ 29169	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой	3.1.4
ГОСТ 29227	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования	3.1.5
КНД 211.1.0.009-94	Гідросфера. Відбір проб для вимірювання складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення	8.6

## Довідковий

Рекомендації щодо розрахунку границь сумарної відносної похибки вимірювань у проміжних точках діапазону вимірювань масової концентрації металів

Значення границь сумарної відносної похибки вимірювань у будь-якій проміжній точці діапазону вимірювань масової концентрації металів розраховують за формулою А.1, виходячи з припущення про лінійну залежність похибки вимірювань від концентрації:

$$\delta_i = \delta_n + \frac{(\rho_i - \rho_n)(\delta_e - \delta_n)}{\rho_e - \rho_n}, \quad (\text{А.1})$$

## Довідковий

## Методика виконання вимірювань масової концентрації металів за методом стандартних добавок

Масову концентрацію металів можна також розраховувати за методом стандартних добавок. У цьому разі після зняття вихідної полярограми в цей же розчин вносять такі добавки стандартних розчинів металів, щоб висота піку збільшилась приблизно в 2 рази. Вимірюють лінійкою висоти піків на полярограмі з добавкою стандартного розчину і без добавки.

Масову концентрацію металів у ячeyці,  $\rho_{яч}$ , за методом стандартних добавок визначають за формулою:

$$\rho_{яч} = \frac{\rho_{ст} * H_0 * \Delta V}{(H \frac{V_0 + \Delta V}{V_0} - H_0) * V_0}, \quad (\text{Б.1})$$

де  $\rho_{ст}$  - концентрація стандартного розчину металу, що визначають, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta V$  - об'єм добавки стандартного розчину металу, що визначають,  $\text{см}^3$ ;

$H_0$  - висота піку металу, що визначають, до введення добавки стандартного розчину,  $\text{см}^3$ ;

$H$  - висота піку металу, що визначають, після введення добавки стандартного розчину,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  - загальний об'єм розчину у ячейці,  $\text{см}^3$ ;

Масову концентрацію металу у вихідній пробі визначають за формулою:

$$\rho = \rho_{\text{яч}} * k, \quad (\text{Б.2})$$

де  $k$  – ступінь розведення проби.

### 1.3.3. Література до розділу 1.3

- 1.Вяселев М.Р. Развитие теории, методов и аппаратуры вольтамперометрии за 50 лет // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 7. – С. 723 – 727.
- 2.Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. – М.: Госхимиздат, 1959. – 772 с.
- 3.Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии.–М.: Химия, 1983. – 328 с.
- 4.Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. – М.: Мир, 1965. – 559 с.
- 5.Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с
- 6.Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. // Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. Под ред. Неймана Е.Я. – М.: Химия. - 1990. – 240 с.
- 7.Воробьева Л.А., Орлов Д.С. Полярографические методы исследования почв. –М.: МГУ, 1972. – 280 с
- 8.Васюков А.Е., Бланк А.Б. Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов.- Харьков: Институт монокристаллов. – 2007. – 256 с.
- 9.Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2.: Учебное пособие для вузов / Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш.шк. – 2002. – 344 с.
- 10.Турьян Я.И., Рувимский О.Е., Зайцев П.М. Полярографическая каталиметрия. – М.: Химия.– 1998. – 268 с.
- 11.Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии.– М.: Химия.– 1980.– 332 с.
- 12.Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. – М.: Химия. – 1975. – 352 с.
- 13.MBV 081/12-0080-03 Зворотні води. Методика виконання вимірювань масових концентрацій хрому(VI), міді(II), кадмію(II) и цинку(II) при сумісній присутності в очищених зворотних водах полярографічним методом / Васюков О.Є., Калініченко О.О., Черевик Г.В., Кабаненко Л.Ф. / Харьков: УкрНДІЕП, 2003. –25 с.

## 2. Оптичні методи аналізу (Дрозд А.В.)

Оптичні методи аналізу базуються на взаємодії випромінювання з речовиною. Як результат такої взаємодії можна реєструвати такі екстенсивні сигнали:

- зміни інтенсивності променів після поглинання світла (абсорбційна спектроскопія),
- інтенсивність випромінювання світла (емісійна, люмінесцентна спектроскопія)
- зміни в інших характеристиках випромінювання (поляриметрія, дифракційні методи, розсіювання та ін..)

Інтенсивним параметром АС в оптичних методах є довжина хвилі випромінювання. Форма спектрів в залежності від довжини хвилі має вид кривої з максимумом. Положення максимуму є характеристикою компонента, що поглинає або випромінює світло і використовується як якісна ознака.

Оптичні методи використовують широкий електромагнітний спектр - від радіохвиль до  $\gamma$ -випромінювання. В таблиці 2.1 наведена схема взаємозв'язку електромагнітних діапазонів та використання випромінювання в методах.

Аналітичні функції абсорбційних методів подібні між собою і зв'язок між аналітичним сигналом (АС) – світлопоглинання,  $A$ , absorbance - та концентрацією компонента ( $C$ ), що поглинає світло, в загальному вигляді досить простий  $A = kC$ . (детальніше див. 2.1.)

Аналітичні функції емісійних методів також мають спільні складові. Якщо не враховувати природу збудження, інтенсивність емісії ( $I$ ) в відомих межах також прямо пропорційно залежить (див. 2.2.) від концентрації компонента, що випромінює світло:  $I = kC$ .

В цьому розділі розглядаються такі методи молекулярної спектроскопії: молекулярна абсорбційна спектроскопія (спектрофотометрія), фотолюмінесцентна (флуоресцентна) спектроскопія (спектрофлуориметрія) і поляриметрія

Таблиця 2.1.

Взаємозв'язок переходів у молекулах при збудженні, електромагнітних діапазонів та використання випромінювання в молекулярних оптичних методах

Тип переходу	Назва діапазону	Довжина хвилі ( $1\text{нм}=10^{-9}\text{м}$ )	Тип спектроскопії
Спин ядра	радіочастотний	$> 0.1\text{ м}$	ЯМР
Спин електрона	мікрохвильовий	$0.1 - 0,01\text{м}$	ЕПР Мікрохвильова спектроскопія
молекулярні коливання	Далекий ІЧ Інфрачервоний(ІЧ) Близький ІЧ	$10^{-3}-10^{-4}\text{ м}$ $10^{-4}-10^{-5}\text{ м}$ $10^{-5}-10^{-6}\text{ м}$	Абсорбційна ІЧ спектроскопія
Валентні електрони та електрони хім. зв'язків	Видимий	$800-400\text{ нм}$	Спектрофото-метрія,
	УФ	$400-100\text{ нм}$	спектрофлуориметрія та інші
	Далекий УФ	$100-10\text{ нм}$	Спектроскопія фотоелектронів
Електрони внутрішніх оболонок	Рентгенівський	$10 - 1\text{ нм}$	Р-абсорбційна, емісійна,
		$1 - 0,1\text{ нм}$	дифракційна спектроскопія О-же спектроскопія
Ядерний	$\gamma$ -промені	$< 0.1\text{нм}$	Месбауеровська спектроскопія

## 2.1. Спектрофотометричний метод

### 2.1.1. Теоретичні основи методу

Аналітична функція спектрофотометрії виражається рівнянням закону Бугера

- в диференціальному виді  $dI = -I k dl$  (2.1)

- в інтегральному, як наслідок інтегрування в межах  $I_0$ - $I$  та  $0$ - $l$

$$\int_{I_0}^I dI / I = -k \int_0^l dl$$

$$\ln \frac{I_1}{I_0} = 2.303 \lg \frac{I_1}{I_0} = 2.303 A = -kl \quad (2.2)$$

де  $I$  – інтенсивність світлового потоку ( $I_0$  до взаємодії з компонентом, що поглинає,  $I_1$  – після взаємодії – на виході зі зразка),  $l$  – довжина світлового шляху в матеріалі, що містить компонент, який поглинає світло,  $[l] = \text{см}$ .

$A$  – світлопоглинання (absorbance (англ.), светопоглощение (рос.), оптична густина (застарілий термін)) Коефіцієнт  $k$  залежить від концентрації та природи компонента і як наслідок – від довжини хвилі випромінювання, тобто природа компонента зумовлює поглинання в визначеному спектральному діапазоні.

Закон Бугера строго виконується для монохроматичного плоско паралельного променя та системи частинок в однорідній фазі, уподібнених матеріальним точкам, що не взаємодіють між собою і з іншими компонентами системи.

Відношення інтенсивності  $I_1$  до  $I_0$ , а при вимірюванні АС відношення величин відповідних фотострумів називають «світлопропускання»  $[1]$  ( $T$ ). Зв'язок між  $A$  і  $T$ :

$$A = -\lg T = \varepsilon C l = K c l \quad (2.3)$$

де,  $C$  – молярна концентрація (моль/дм<sup>3</sup>),  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання (МКП),  $[\varepsilon] = \text{дм}^3 / (\text{моль} \times \text{см})$  (світлопоглинання зразка з  $l=1.0$  та концентрацією 1 моль/л).

$K$  – питомий коефіцієнт поглинання (ПКП)  $[K] = \text{дм}^3 / (\text{г} \times \text{см})$ ,  $c$  – масова концентрація  $[c] = \text{г} / \text{дм}^3$ .

Спектри поглинання виражають в координатах  $\lg \varepsilon - \lambda$ ,  $\varepsilon - \lambda$ ,  $A - \lambda$ . В останньому випадку вказують концентрацію речовини та розмір робочого шару зразка (кювети).

Спектрофотометрія в аналізі використовує різні модифікації методу. Ці різновиди часто зовуть

спектрофотометричними методами аналізу. Серед методів спектрофотометрії виділяють: метод різницевої спектрофотометрії (стара назва – метод диференційної спектрофотометрії), метод багатокомпонентної спектрофотометрії, метод похідної спектрофотометрії.

В різницевій спектрофотометрії вимірювання світлопоглинання проводять відносно зразка (стандартного розчину) з відомою концентрацією:

$$A_{\text{вимір}} = A_x - A_{\text{см}} = \varepsilon \times (C_x - C_{\text{см}}) \times l \quad (2.4)$$

Різні методи вимірювань в різницевій спектрофотометрії описані в [2].

Метод дозволяє проводити вимірювання для розчинів з високим значенням світлопоглинання ( $A > 2$ ). Для вимірів за цим методом суттєво зростають систематичні похибки (див. 2.1.2).

Метод багатокомпонентної спектрофотометрії [3] базується на принципі адитивності світлопоглинання. Вимірювання сумарного світлопоглинання декількох ( $m$ ) компонентів системи при  $n$  різних довжинах хвиль забезпечує формування системи  $n$  рівнянь, розв'язання якої приводить до визначення концентрацій  $m$  компонентів.

$$A_i = \sum_{j=1}^m \varepsilon_{ij} \times C_j \times l, j=1 \dots m, i=1 \dots n, n \geq m \quad (2.5)$$

Похідна спектрофотометрія [4,5] розглядає особливості диференціювання аналітичного сигналу по довжині хвилі. Аналітична функція методу має вид:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \times C \times l \text{ або } \frac{d^n A}{(d\lambda)^n} = \frac{d^n \varepsilon}{(d\lambda)^n} \times C \times l \quad (2.6)$$

Першу похідну можна отримати і експериментально (аналогове диференціювання, двоххвильова спектрофотометрія [4]) і розрахунковим методом (наприклад, поліноміальне диференціювання). Похідні вищих порядків отримують розрахунковими методами [5].

Інколи метод доповнюють варіантами, що створені при об'єднанні з іншими методами: екстракційно-фотометричний, фотометричне титрування та ін. У випадку використання різних варіантів градування можна зустріти назви: спектрофотометричний метод градувального графіку,



спектрофотометричний метод добавок, метод середнього коефіцієнта поглинання.

Метод градувального графіку передбачає побудову функціональної залежності світлопоглинання ( $A$ ) від концентрації аналіту у вигляді  $A = a + bc$ , де  $a, b$  – параметри градувальної залежності. Для їх розрахунку застосовують лінійний МНК (див. Додаток 1).

Метод добавок використовують в тих випадках, коли основа об'єкту аналізу змінює характеристики середовища в якому проходить вимірювання світлопоглинання і, як наслідок в аналізі не відтворюються умови градування  $c_1 = c_{доб} \times A_1 / (A_2 - A_1)$  де,  $A_1, A_2$  – світлопоглинання розчину без добавки та з добавкою,  $c_{доб}$  – концентрація добавки.

Метод середнього коефіцієнта поглинання використовується в тих випадках, коли відомо що у використаному діапазоні концентрацій виконується закон Бугера-Бера.

### 2.1.2 Інструментальні похибки спектрофотометрії

ВИМІРЮВАННЯ ФОТОСТРУМІВ В спектрофотометрії обтяжені випадковими і систематичними похибками. В [1] наведено бібліографію досліджень похибок спектрофотометричних вимірювань.

#### Випадкові похибки фотометричних вимірювань.

Після опублікування робіт М.П.Комаля і В.П. Самойлова [6-8] була загальною признана модель, згідно якої випадкова похибка вимірювань величини фотоструму має дві складові: адитивну, зумовлену коливаннями темного струму фотодетектора та мультиплікативну, зумовлену нестабільністю фотоструму - пропорційну величині вимірюваного сигналу.

В загальному випадку  $S(I_I) = (K_I + (K_0 - K_I)10^{-A})S$  (2.7)

де,  $A$  – світлопоглинання зразка,  $K_0 S = S(I_0)$  – стандартне відхилення вимірюного сигналу фотоструму для  $I_0$ ,  $S$  – середньоквадратична похибка відлікового вольтметра,  $K_I S = S(I_{T.C.})$  – стандартне відхилення вимірюного сигналу для темного струму Після врахування виразу (2.7) в рівнянні складання похибок, запропонованому Шмідтом [9]

$$S_{A,r} = \frac{1}{A} \sqrt{\sum \frac{\partial(\lg \frac{I_0}{I_1})}{\partial I}} = \frac{\ln(10) \times S}{I \times A \times 10^{-A}} \sqrt{\frac{S_{I_0}^2}{I_0^2} + \frac{S_{I_1}^2}{I_1^2}}^2, \quad (2.8)$$

отримуємо рівняння для розрахунків відносної випадкової похибки вимірів світлопоглинання:

$$S_{A,r} = \frac{\ln(10) \times S}{I_0 \times A \times 10^{-A}} \sqrt{K_0^2 + (K_1 + (K_0 - K_1)10^{-A})^2}, \quad (2.9)$$

Абсолютна величина складової похибки, обумовленої темновим струмом, не залежить від довжини хвилі випромінювання, а залежить від фотодетектора. Саме тому, вимірювання з різними фотодетекторами (вимірювання на різних приладах) в області високих значень світлопоглинання може мати різні похибки.. величина складової похибки виміру, обумовленої фотострумом залежить від довжини хвилі, внаслідок залежності чутливості фотоприймача від довжини хвилі, і залежності інтенсивності світла випромінювача від довжини хвилі. Це зумовлює зміну від довжини хвилі величини відносного стандартного відхилення як  $(S^2(I_0)_r)$  так і  $S^2(I_1)_r$  і, як результат  $S_A$ .

Значення коефіцієнтів  $K_0$  і  $K_1$  можна оцінити з системи рівнянь (2.10), сформованої після вимірів  $S_A^2$ , при різних  $A$  і одній і тій же довжині хвилі.

$$\frac{S_A^2 10^{-2A}}{\ln^2(10) S^2} = K_0^2 + (K_1 + (K_0 - K_1)10^{-A})^2 \quad (2.10)$$

### Систематичні похибки фотометричних вимірювань.

Інструментальні систематичні похибки спектрофотометрії зв'язані з немонохроматичністю регулярного світлового променя і розсіяним світлом, яке присутнє на вихідній щілині монохроматора. Базуючись на принциповій схемі фотометричних вимірювань (рис. 2.1) можна отримати модель для опису систематичних похибок.

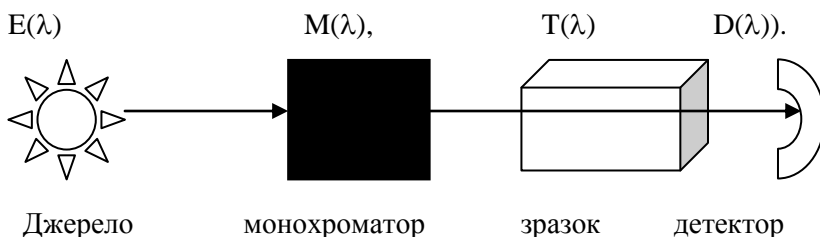


Рис. 2.1. Принципова схема фотометричного приладу

Вимірювана величина аналітичного сигналу є результатом інтегрованої взаємодії функціоналів джерела випромінювання ( $E(\lambda)$ ), монохроматора ( $M(\lambda)$ ), зразка ( $T(\lambda)$ ) і детектора ( $D(\lambda)$ ) [10].

$$A = \lg \frac{\int_0^{\infty} E(\lambda) M(\lambda) D(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} E(\lambda) M(\lambda) T(\lambda) D(\lambda) d\lambda} \quad (2.11)$$

Діапазон інтегрування можна обмежити спектральним діапазоном джерела випромінювання і робочим діапазоном фотодетектора:  $\{\lambda_0 - \lambda_N\}$ . Функціонал монохроматора виділяє регулярне випромінювання  $\{\lambda_1 - \lambda_n\}$  поблизу позиції вимірювання  $\lambda_k \pm \Delta\lambda$ . Інтегральний вираз перетворюється:

$$\int_0^{\infty} E(\lambda)M(\lambda)D(\lambda)d\lambda = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} E(\lambda)M(\lambda)D(\lambda)d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} E(\lambda)M(\lambda)D(\lambda)d\lambda + \int_{\lambda_n}^{\lambda_N} E(\lambda)M(\lambda)D(\lambda)d\lambda = I_{0,\{\lambda_0-\lambda_1\}}^{розс} + I_{0,\{\lambda_1-\lambda_n\}}^{рег} + I_{0,\{\lambda_n-\lambda_N\}}^{розс} = I_{0.}^{рег} + I_{0.}^{розс} \quad (2.12)$$

з співвідношення останніх оцінюють рівень розсіяного світла

$$\Theta = \frac{I_0^{розс}}{I_0^{рег}}, \quad (2.13)$$

а вираз (2.8) перетворюється до виду:

$$A_{i}^{узм} = \lg \frac{I_{0,i}^{рег} + I_0^{розс}}{I_{0,i}^{рег} 10^{-A_i^{действ}} + I_1^{розс}} = \lg \frac{1 + \theta_i}{10^{-A_i^{действ}} + \theta_i}; \quad (2.14)$$

де  $i$  – індекс довжини хвилі при якій проводиться вимірювання світлопоглинання

Модель передбачає незмінність інтенсивності розсіяного світла при проходженні променя через зразок  $I_{0.}^{розс} = I_1^{розс}$ . В загальному випадку треба враховувати і часткове поглинання зразком розсіяного світла [11], але в цьому випадку алгоритм ускладнюється.

Якщо провести вимір світлопоглинання того самого зразка при різній робочій довжині кювети  $l_1$  і  $l_2$  на одній і тій же довжині хвилі, з рівняння (2.11) одержуємо вираз для уявного рівня розсіяного світла:

$$\theta_i = \frac{10^{A_{узм,i} - A_{действ,i}} - 1}{1 - 10^{A_{узм,i}}} = \frac{10^{A_{2,i} - \frac{l_2}{l_1} A_{1,i}} - 1}{1 - 10^{A_{2,i}}}, \quad (2.15)$$

де,  $A_{1,i}$ ,  $A_{2,i}$  – світлопоглинання відповідно при  $l_1$  і  $l_2$ . довжина робочого шару підбирається так, щоб світлопоглинання  $A_{1,i}$  не були обтяжені систематичною похибкою:  $l_1 < l_2$ , і  $A_1 < A_2$ .

Перетворене рівняння (2.15), при відомому уявному рівні розсіяного світла ( $\theta_i$ ), дозволяє вирішувати зворотну задачу,

тобто оцінити граничні світлопоглинання із заданою систематичною похибкою, що, наприклад, не перевищує випадкову складову:

$$A_{\text{грані}} = \lg[\theta_i^{-1}(1 + \theta_i - 10^{A_{\text{изм},i} - A_{\text{дйсне},i}})] = \lg(1 + \theta_i^{-1} - \theta_i^{-1} 10^{-S_A}) \quad (2.16)$$

Часткове поглинання зразком розсіяного світла можна врахувати за таким алгоритмом [11]:

Готують чотири розчини речовини, що поглинає світло в діапазоні, що досліджують, з концентраціями  $C_0, C_S, C_I, C_2$ . Перший розчин має світлопоглинання в діапазоні досліджень  $A_0 = 0,4-0,6$ . Другий розчин з концентрацією  $C_S$  повинен мати  $A_S = 1,5-2,0$ . Третій і четвертий розчини готують так, щоб  $C_I - C_S = C_0, C_2 - C_S = 2C_0$ . Проводять вимірювання світлопоглинання першого розчину відносно розчинника ( $A_{0i}$ ), а третього і четвертого розчинів відносно другого. ( $A_{0i}, A_{0i}$ ). Розв'язуючи квадратне рівняннями виду (2.17) знаходять світлопоглинання розсіяного світла ( $A_{PCi}$ ) розчином з концентрацією  $C_0$ .

$$10^{A_{2,i}} [10^{A_1 - A_{0,i}} - 1] x_i^2 - 10^{A_{1,i}} [10^{A_{2,i} - 2A_{0,i}} - 1] x_i + 10^{A_{2,i} - 2A_{0,i}} - 10^{A_{1,i} - A_{0,i}} = 0 \quad (2.17)$$

де,  $x_i = 10^{A_{PC,i}}$ ,  $\varepsilon_{PC,i} = \frac{-\lg x_i}{C_0 l}$  - коефіцієнт поглинання розсіяного

світла.

Рівень розсіяного світла в спектрофотометрі з врахуванням часткового поглинання зразком розсіяного світла можна розрахувати за рівнянням (2.18).

$$\theta_i = 10^{-A_s + \varepsilon_{PC,i} (C_1 - C_s)} \frac{10^{A_{1,i} - A_{0,i}} - 1}{1 - 10^{A_{1,i} - A_{PC,i}}} \quad (2.18)$$

Дійсне світлопоглинання ( $A_{\text{дйсне},i}$ ) з виміряного ( $A_{\text{вимір},i}$ ) можна розрахувати за рівнянням (2.19) ітеративним способом:

$$A_{\text{дйсне},i} = A_{\text{вимір},i} + \lg[(1 + \theta_i) 10^{(\varepsilon_s - \varepsilon_{PC,i}) C_s} (1 - 10^{A_{\text{изм},i} - A_{PC,i}})]; \quad (2.19)$$

де  $A_{PC} = \varepsilon_{PC,i} (C - C_s) l = \varepsilon_{PC,i} / \varepsilon_i A_{\text{дйсне},i}$ , як початкове наближення слід використати  $A_{PC} = (\varepsilon_{PC,i} / \varepsilon_i) A_{\text{вимір},i}$ .

Модель, що описує прояв похибок немонохроматичності світлового потоку можна отримати, якщо розглянути інтеграл (2.12) в межах регулярного випромінювання:

$$\int_0^{\infty} E(\lambda)M(\lambda)D(\lambda)d\lambda \cong \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} E(\lambda)M(\lambda)D(\lambda)d\lambda = \sum_{i=1}^n I_{0i} = I_{0, \{\lambda_1 - \lambda_n\}}^{pez} \quad (2.20)$$

Тоді, після нехтування похибками розсіяного світла і прийняття умови  $I_{0,1}^{pez} = I_{0,2}^{pez} = \dots = I_{0,n}^{pez} = I_{0,i}^{pez}$ , яка в невеликому спектральному діапазоні виконується достатньо строго, рівняння 2.14 можна записати у вигляді (2.21).

$$A_i^{нзм} = \lg \frac{I_{0,1}^{pez} + I_{0,2}^{pez} + \dots + I_{0,n}^{pez}}{I_{0,1}^{pez} \times 10^{-A_1^{двиста}} + I_{0,2}^{pez} \times 10^{-A_2^{двиста}} + \dots + I_{0,n}^{pez} \times 10^{-A_n^{двиста}}} = \lg \frac{n}{\sum_{i=1}^n 10^{-A_i^{двиста}}} \quad (2.21)$$

Останнє рівняння виконується у випадку вимірів в межах однорідної області

### **2.1.2.1 Лабораторна робота 2.1 Градування та юстировка спектрофотометрів.**

1. Юстировку джерел випромінювання проводять у присутності викладача або інженера.

а) Зняти кожух і звільнити доступ до ламп “накалу” та “дейтерієвої”

б) Встановити відлік довжин хвиль випромінювання на область 540-550 нм (зелено-жовте забарвлення)

в) Відкрити максимально “ щілину ” і регулюючи положення лампи в трьох вимірах домогтися рівномірного однорідного світлового п'ятна на вході до камери фотодетектора. Звертають увагу на те щоб промінь на дзеркалі відбиття променя перед вхідною щілиною не виходив за межі дзеркальної поверхні – в протилежному випадку в оптичній системі монохроматора збільшується частка розсіяного світла.

2. Контроль відповідності шкали довжин хвиль проводять з застосуванням ртутної лампи (ДРГС-12). Проводять у присутності викладача або інженера

а) Встановлюють лампу на місце дейтерієвої. Вмикають спектрофотометр. Градування проводять через 30-40 хв.

б) Провести юстировку лампи ДРГС-12 (див. п.1).

в) Щілину зменшити до мінімуму.

г) Підключити до вихідних клем приладу цифровий або чутливий аналоговий мілівольтметр.

д) Змінюючи поступово довжину хвилі в області 545-547 нм, зафіксувати, при якому положенні відліку довжини хвилі досягається максимум величини відліку на. цифровому або аналоговому мілівольтметрі

е) Якщо це положення відповідає  $\lambda=546,1 \pm 0,1$  нм слід вважати, що прилад відповідає вимогам, що пред'являють до спектрофотометрів.

є) Якщо встановлено невідповідність вимогам, то з допомогою спеціального пристрою (ключа) регулюють монохроматор.

#### **2.1.2.2. Лабораторна робота 2.2** Перевірка роботи приладів з застосуванням спеціальних розчинів

Для перевірки показань світлопоглинання використовують спеціальні розчини. В цій лабораторній роботі використовують лужний розчин хромату калію [12, стор.216-217].

а) Стандартний розчин хромату калію. Розчиняють 0,0400 г  $K_2CrO_4$  в 0,05 КОН моль/дм<sup>3</sup>. З допомогою цього ж розчину лугу переносять розчин в мірну колбу місткістю 1.000 дм<sup>3</sup> і розводять до мітки цим же розчином лугу. Після перемішування не фільтрований розчин застосовують для перевірки спектрофотометра.

Таблиця 2.2. Світлопоглинання стандартного розчину хромату калію. Товщина шару 1,000 см.

$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A
215	1,4318	250	0,4962	285	0,5952
220	0,4559	255	0,5719	290	0,4295
225	0,2218	260	0,6345	295	0,2782
230	0,1675	265	0,6968	300	0,1518
235	0,2076	270	0,7447	305	0,0809
240	0,2933	275	0,7620	310	0,0458
245	0,3893	280	0,7235	315	0,0454

$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A
320	0,0620	365	0,9393	420	0,1261
325	0,0915	370	0,9914	430	0,0841
330	0,1457	375	0,9872	440	0,0535
335	0,2187	380	0,9281	450	0,0325
340	0,3143	385	0,8182	460	0,0173
345	0,4202	390	0,6840	470	0,0083
350	0,5528	395	0,5229	480	0,0035
355	0,6946	400	0,3872	490	0,0000
360	0,8297	410	0,1972	500	

Співставлення графіків виміряного спектра поглинання зі стандартним дозволяє проявити зсуви, зумовлені невідповідністю монохроматора вимогам вимірювань. Можна також орієнтовно відмітити верхнє значення світлопоглинання при якому вже значимо проявляються систематичні похибки.

Приклад результатів таких вимірів наведено на рис. 2.2.

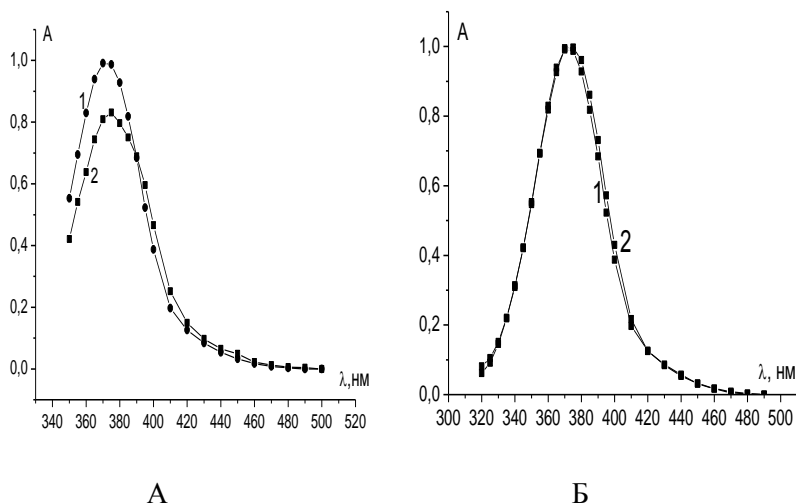


Рис. 2.2

Співставлення спектрів поглинання лужного розчину хрому калію: 1- дані з таблиці 2.2. 2- виміряно на фотометрі КФК-3.(А) та на спектрофотометрі СФ-46 (Б)



### 2.1.2.3. Лабораторна робота 2.3 Вимірювання випадкової складової похибки для фотометра і спектрофотометра в широкому діапазоні світлопоглинання.

**Мета:** Виміряти залежність похибки вимірювань світлопоглинання від вимірюваної величини.

**Обладнання, реактиви, розчини:** спектрофотометр, фотометр, кювети для вимірювань з робочою товщиною 1,00 см; 2,00см. Стандартний розчин хромату калію (див. ЛР№1 ). Прилад готують до вимірювань відповідно до технічних умов.

**Виконання вимірювань.** Виконують вимірювання світлопоглинання з багатократним повторенням вимірювань однієї і тієї ж самої величини при  $n=20-25$ . Розраховують середнє значення  $A$  та середньоквадратичну похибку  $s_A$ .

$$S_A^2 = \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2 / (n-1) \quad (2.22)$$

**1 варіант.** Вимірювання проводять при  $\lambda=370, 380, 390, 400, 410, 420$  нм в кюветах з робочим шаром 1 см., при  $\lambda= 380,385, 390$  нм в кюветах з робочим шаром 2 см. Після обробки всіх результатів вимірювань будують графік залежності  $s_A$  від  $A$ , та  $s_{A,r}$  від  $A$

Результати відображають в таблиці за формою:

Табл. 2.3.

№	$\lambda$ , нм	A стандарт. розчину	$l$ , см	Виміряні значення, $n>20$	A середнє	$s_A$	$s_{Ar}$
1	375	0,9872	1,00				
2	380	0,9281	1,00				
3	390	0,6840	1,00				
4	400	0,3872	1,00				
5	410	0,1972	1,00				
6	420	0,1261	1,00				
7	380	1,956	2,00				
8	385	1,636	2,00				
9	390	1,368	2,00				

#### 2варіант.

Значення коефіцієнтів  $K_0$  и  $K_l$  можна оцінити з системи рівнянь, сформованої після вимірювань  $S_{Ai}^2$  при різних  $A$  за рівнянням (2.10)

Два рівняння (2.17a і 2.17b), сформованих з вимірювань при  $A_{i1}=0$  и  $A_{i2}=1.5-2,0$ .

$$a) K_0 = \frac{S_{I_0}}{S}; \quad (2.23)$$

$$b) (1 - 10^{-A_{i2}}) K_{I_1}^2 - 2K_{0i} (1 - 10^{-A_{i2}}) K_{I_1} + \frac{S^2 10^{-2A_{i2}}}{S^2 \ln^2(10)} - K_{0i}^2 (1 + 10^{-2A_{i2}}) = 0$$

Значення  $S$  можна взяти з паспортних даних вольтметра або прийняти значення, що дорівнює 1-2 одиниці останнього розряду шкали приладу.

Табл. 2.4.

№	$\lambda$ , нм	A стандарт. розчину	$l$ , см	Виміряні значення, $n>20$	<i>середнє</i>	$s_A^2$	$K_0$	$K_I$
1	380	0	2.00	$I_{0,i} =$	$\overline{I_{0,i}} =$	$S_{I_{0,i}} =$		-----
2	380	1,956	2,00	$A_i =$	$A_i = \dots$	$s_A = \dots$	-----	

Після розв'язання системи по відомим  $K_0$  і  $K_I$  розраховують  $S_A^2$  для світлопоглинань в діапазоні 0,2 -1,8. Результати відображають в таблицях за формою:

Табл. 2.4

A	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
$S_A$										
$S_{Ar}$										

За результатами розрахунків будують графіки залежності  $S_A$  та  $S_{Ar}$  від  $A$ . На їх підставі роблять висновки щодо діапазону вимірювань на даному приладі - виділяють область, в якій  $S_{Ar}$  не перевищує більш, ніж в два рази  $S_{Ar (min)}$ , які визначають з побудованої залежності ( $S_{Ar} \leq 2S_{Ar (min)}$ ). В деяких випадках вимірювань (наприклад, багатохвильова спектрофотометрія) метод обчислення результатів базується на прийнятті моделі про  $S_A = \text{const}$ , і тоді вимірювання бажано проводити в діапазоні  $A$ , для якого  $S_A \leq 2S_{A (min)}$ .  $S_A$ ,  $S_{A (min)}$  - визначають за побудованим графіком.

Загальний вид таких вимірів наведено на рис. 2.3.

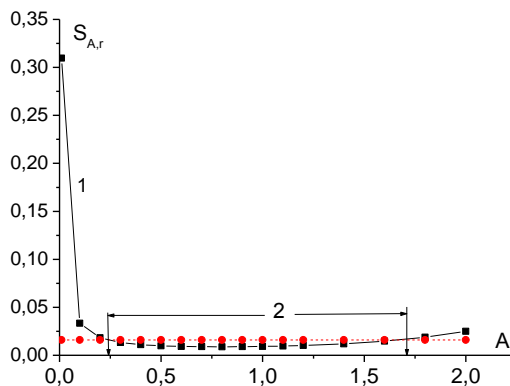
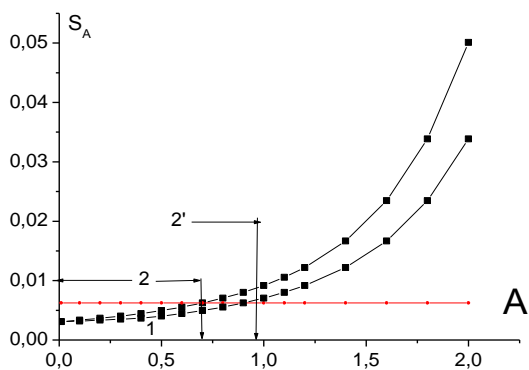


Рис.. 2.3 Похибки фотометричних вимірювань

1 – стандартне відхилення світлопоглинання: абсолютне ( $S_A$ ) зверху, відносне ( $S_{A,r}$ ) внизу; 2(2') – інтервал значень світлопоглинання в якому стандартне відхилення менше подвоєного найменшого.

#### 2.1.2.4. Лабораторна робота 2.4 Визначення рівня розсіяного світла в спектрофотометрах. Визначення області однорідних вимірювань для фотометра і спектрофотометра

**Мета:** Виміряти залежність рівня розсіяного світла від довжини хвилі в фотометрі КФК-3 та спектрофотометрі СФ-46 на прикладі одного і того ж зразка. Оцінити граничні значення світлопоглинання вище яких систематична похибка, що зумовлена розсіяним світлом, перевищує випадкову складову похибки вимірювань.

**Обладнання, реактиви, розчини:** спектрофотометр (СФ-46) або фотометр КФК-3, кювети для вимірювань з робочою товщиною 0,50 см; 2,00 см, 3,00 см. Розчини барвників зі смугами поглинання в різних спектральних діапазонах: *n*-нітрофенол в лужному середовищі; ксиленоловий оранжевий в кислому середовищі, малахітовий зелений, 1-2-(піридилазо)-резорцин, родамін 6Ж, діамантовий зелений, метиленовий голубий, кристалічний фіолетовий.

Прилад готують до вимірювань відповідно до технічних умов.

**Виконання вимірювань.** Для одного і того ж зразка розчину вимірюють світлопоглинання в кюветах з робочим шаром  $l_1=0,50$  см та  $l_2=3,00$  см. Вимірювання проводять в діапазоні довжин хвиль для яких  $A(l_1)>0,1$  з шагом 5 нм. Розрахунки рівня розсіяного світла проводять за рівнянням:

$$\theta_i = \frac{10^{(A_{\text{вимір}, l=3, i} - \frac{l_2}{l_1} A_{\text{вимір}, l=0,5, i})} - 1}{1 - 10^{A_{\text{вимір}, l=3, i}}}, \quad (2.24)$$

де  $A$  - світлопоглинання при вказаних довжинах хвиль,  $i$ -індекс довжини хвилі.

Використовуючи рівняння (2.24) роблять оцінку граничних значень світлопоглинання.

$$A_{\text{lim}, i} = \lg\left(1 + \frac{1 - 10^{-S_A}}{\theta_i}\right) \quad (2.25)$$

Результати відображають в таблиці за формою 2.5

Таблиця 2.5

№	$\lambda, \text{nm}$	$A_{\text{measure}, l=0,5,i}$	$A_{\text{measure}, l=3,i}$	$\Theta_i$	$A_{\text{lim},i}$
1	$\lambda_1$				
2	$\lambda_2$				
3	$\lambda_3$				
.....	...				
n	$\lambda_v$				

За результатами розрахунків будують графіки залежності від довжини хвилі  $A_{\text{lim},i}$ ;  $A_{\text{вимір}, l=0,5,i}$  :-  $\lambda$ , нм. та  $\Theta_i$  :-  $\lambda$ , нм.

Область вимірювань на спектрофотометрі, обмежена значеннями  $A_{\text{lim}}$  від довжини хвилі  $\lambda$ , нм, є однорідною. При використанні приладу в фотометричному аналізі рекомендується будувати градувальну залежність в межах однорідної області. В протилежному випадку значення світлопоглинання за межами цієї області будуть мати більшу похибку, а похибка градування в цілому буде завищена.

Приклад наведено на рис. 2.3

З наведеного прикладу видно, що суворе виконання лінійної залежності між значеннями світлопоглинання та концентрацією *n*-нітрофенолу на КФК-3 можливе в досить обмеженому інтервалі  $A < 0,3$ , а при  $A > 0,3$  систематична похибка перевищує випадкову складову вимірювань світлопоглинання. Для спектрофотометра область однорідних вимірів дещо вища і найбільше значення 0,61-0,63 допустиме при 395-410 нм.

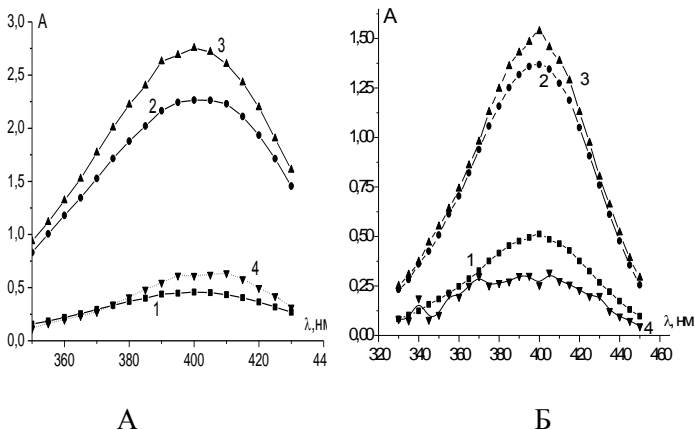


Рис.2.3. Визначення однорідної області вимірювань з використанням розчину *n*-нітрофенолу. на СФ-46 (А) та КФК-3 (Б)

1, 2 – виміряні спектри поглинання розчину *n*-нітрофенолу в кюветах з довжиною робочого шару відповідно  $l=0,5$  см і  $l=3$  см для СФ-46 та  $l=1$  см і  $l=3$  см для КФК-3. При вимірюванні на КФК розчин *n*-нітрофенолу розвели в 2 рази

3 – залежність (1) збільшена в 6 разів для спектрофотометра та в три рази для фотометра;

4 – верхня границя однорідної області.

### 2.1.3. Спектрофотометричне (фотометричне) визначення концентрацій компонентів

#### 2.1.3.1. Теоретичне обґрунтування основних процедур методики

Окремі кількісні та якісні виміри МВВ потребують обґрунтування. Серед них: робочий діапазон методики, концентрації реагенту, що утворює аналітичну форму, концентрації маскуючих реагентів, рН буферного розчину, компоненти буферного розчину, довжина хвилі на якій вимірюють світлопоглинання.

Робочий діапазон методики залежить від норми похибки вимірювань концентрації. Мінімальні похибки вимірювання світлопоглинання на спектрофотометрі знаходяться в області 0,2-1,2 (для фотометра – 0,2-0,8). Вказані межі співпадають з діапазоном в якому відносне стандартне відхилення не перевищує подвоєне мінімальне. Для різних приладів ці діапазони можуть дещо різнитися, але в середньому вони близькі до вказаних. Це значить, якщо відомі МКП ( $\epsilon$ ) або ПКП ( $K$ ) аналітичної форми, першу оцінку робочого діапазону ( $C_{\min}$  -  $C_{\max}$ ) можна зробити з рівняння закону Бугера-Бера,  $l$  беруть з тексту методики.

$$C_{\min} (\text{моль}/\text{дм}^3) = 0.2/\epsilon l \quad C_{\max} (\text{моль}/\text{дм}^3) = 0.8/\epsilon l$$

$$c_{\min} (\text{г}/\text{дм}^3) = 0.2/Kl \quad c_{\min} (\text{г}/\text{дм}^3) = 0.8/Kl$$

(2.26)

Інколи при визначенні домішок в матеріалах (наприклад, в екологічному моніторингу) допустима похибка визначення концентрації  $S_C/C < 0.33$ . В такому разі за нижню границю робочого діапазону приймають оціночну границю виявлення, виходячи з умови  $\Delta A_{\min} = 3S_A$ .

$$C_{\min} = \Delta A/\epsilon l = 3S_A/\epsilon l \quad (2.27)$$

Однаке така нижня границя буде дещо занижена, оскільки замість величини  $S_A$  слід використати стандартне відхилення концентрації за методикою аналізу  $C_{\min} = 3S_C$ .

При необхідності оцінити робочий діапазон екстракційно - фотометричної методики за рівняннями (2.24) розраховують

характеристики вимірювань в екстракті  $C_{\min, \max}^{extr}$ , а для методики вводять перерахунок на ступінь вилучення ( $E$ ).

$$C_{\min, \max} = E \frac{V_{H_2O}}{V_{extr}} C_{\min, \max}^{extr} \quad (2.28)$$

де,  $C_{\min, \max}^{extr}, V_{H_2O}, V_{extr}$  відповідно граничні концентрації для

екстракту та об'єми фаз. В практиці аналізу норма допустимої похибки  $S_{C,r}$  може відповідати допустимому значенню світлопоглинання  $3S_A < A_{\min} < 0.2$ . В такому випадку слід врахувати зміну відносного стандартного відхилення світлопоглинання в залежності від величини аналітичного сигналу:

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon} = \frac{S_{C,r}}{S_{A,r}} \frac{S_A}{\varepsilon} \quad (2.29)$$

Розширювати робочий діапазон в сторону збільшення  $A_{\max}$  і відповідно  $C_{\max}$  не прийнято, тому що верхня границя діапазону більш обмежена систематичними похибками, а не випадковими.

І, на кінець, для кожної методики робочий діапазон є однією з приписаних характеристик і встановлюється на базі даних її метрологічної атестації.

Концентрацію аналітичного реагенту, що утворює аналітичну форму, створюють таку, щоб її переважання над концентрацією компоненту, що визначають, забезпечувала достатню повноту виходу аналітичної форми. Остання умова залежить від стехіометрії реакції утворення аналітичної форми (комплексної, або іншої сполуки реагенту з компонентом), а також від стійкості аналітичної форми в присутності надлишку реагенту, - у випадку реакції комплексоутворення цю інформацію містить ступінчаста константа комплексоутворення або константа дисоціації. Необхідну концентрацію реагенту ( $C_{H,R}$ ) в розчині можна розрахувати за рівнянням:

$$C_{H,R} = nC_M + 10^{-\lg K_j + Z} = nC_M + 10^{pK_{dis,1} + Z} \quad (2.30)$$

де,  $K_j$  – константа реакції  $MR_{n-1} + H_iR = MR_n + iH^+$ , - ступінчаста константа комплексоутворення;  $K_{dis,1} = 1/K_j$  - перша константа дисоціації аналітичної форми  $MR_n$ .  $Z$  – число, яке вказує на повноту зв'язування компонента в аналітичну форму:



$Z = \lg([MR_n]/[MR_{n-1}])$ , При  $Z=0$   $[MR_n]=[MR_{n-1}]$ ; якщо в методиці необхідно створити таку концентрацію реагенту, щоб аналітична форма містила  $0,99 C_M$  або  $0,01 C_M$  знаходилась поза межами аналітичної форми то  $Z=2$ .

Концентрацію допоміжного реагенту, що маскує заважаючий вплив інших компонентів вводять з врахуванням декількох обставин.

Необхідність використання маскування випливає з того, що в об'єкті присутній (або може бути присутній) компонент, який утворює сполуку з аналітичним реагентом в тих же умовах, що і аналітична реакція.

Для характеристики побічних реакцій аналітичного реагенту використовують коефіцієнт селективності ( $K_{M,B}^{sel} = \frac{\varepsilon_{BR}}{\varepsilon_{MR_n}}$ )

визначення компонента **М** у присутності компоненту **В**. Значення коефіцієнту селективності необхідно виміряти або знайти в спеціальній чи довідковій літературі.

Знаючи коефіцієнт, розраховують мінімальну концентрацію компоненту **В** у присутності якого можливе визначення компоненту **М**.

$$C_{B,min} = S_A / \varepsilon_A K_{M,B}^{sel} \quad (2.31)$$

де,  $S_A$  – стандартне відхилення аналітичного сигналу (світлопоглинання).

Якщо в межах методики об'єкт аналізу містить компонент **В** в достатній кількості для заважаючого впливу, застосовують маскування - концентрацію допоміжного (маскуючого) реагенту вводять в надлишку до можливої концентрації компоненту який маскують.

У випадку коли відома орієнтовна концентрація заважаючого компоненту в об'єкті аналізу з метою економії реактивів можна розрахувати необхідну кількість маскуючого реагенту.

З іншої сторони при застосуванні маскування необхідно передбачати можливість часткового маскування основного компоненту, який визначають за методикою.

Необхідною умовою є відсутність значимої систематичної похибки, зумовленої реакцією ( $MR_n + kY = MY_k + nR$ ), в результатах вимірювання світлопоглинання аналітичної форми. Якщо відомі

константи утворення сполук  $MR_n$  ( $\beta_{MR_n}$ ) і  $MY_k$  ( $\beta_{MY_k}$ ), максимальну концентрацію маскуючого реагенту для випадку вимірювань граничної концентрації аналіту можна оцінити з рівняння:

$$C_{Y, \max} = \frac{S_A C_R}{\varepsilon_{MR_n} C_{MR_n, \max}} \beta_{MY_k} \beta_{MR_n}^{-1} \quad (2.32)$$

Ступінь протікання реакції утворення аналітичної форми в більшості випадків залежить від рН. Допустимий діапазон рН може бути обмежений з однієї сторони (з боку менших рН). В такому випадку вихід АФ від рН можна виразити з рівняння рівноваги її утворення



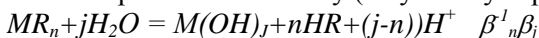
У випадку, коли ступінчасті константи комплексоутворення близькі, залежність виходу аналітичної форми від рН відтворюється з використанням загальної умовної константи  $\beta_n$

$$[MR_n] = C_{M, \max} C_R^n 10^{\lg \beta_n - n pH} \quad (2.34)$$

Для оцінювання мінімальної кількості реагенту в розчині в такому випадку в рівнянні (2.27) слід використати

$$pK_{dis,1} \equiv -\frac{1}{n} \lg \beta_n \quad (2.35)$$

Якщо в розчині спостерігається конкуруюча реакція (наприклад утворення гідроксокомплексів) вихід АФ від рН обмежений і з протилежного боку (в лужному середовищі).



$$[MR_n] = \frac{C_M C_R^n 10^{-\lg \beta_{R,n} + \beta_{OH,j} + (n-j)pH}}{1 + C_R^n 10^{-\lg \beta_{R,n} + \beta_{OH,j} + (n-j)pH}} \quad (2.36)$$

При цьому можна в методиці використати весь діапазон плато, однак частіше рН проведення аналітичної реакції вибирають в середині або в ділянці з меншими значеннями рН з метою зменшення впливу можливих домішок іонів

Компоненти буферного розчину повинні бути індиферентними щодо компоненту, який визначають і щодо аналітичної форми.

При виборі довжини хвилі на якій вимірюють за методикою світлопоглинання враховують такі фактори:.

1. Найбільша чутливість вимірювань в максимумі смуги поглинання,  $\varepsilon(\lambda_{\max}) = \max$ .

2. При невеликому зміщенні смуги поглинання аналітичної форми відносно смуги аналітичного реагенту, концентрація якого завжди присутня в надлишку, вимірювання світлопоглинання відносно розчину з контрольного («холостого») досліді може бути обтяжено інструментальними систематичними похибками немонохроматичності та розсіяного світла. При цьому виникає необхідність провести вимірювання аналітичного сигналу на правому схилі смуги поглинання.

### 2.1.3.2. Лабораторна робота 2.5

#### **а) МЕТОДИКА екстракційно-фотометричного визначення іонів Феруму з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом в котлових водах [13]**

Попередня інформація. 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) утворює нейтральні комплексні сполуки (хелати) з багатьма іонами *d*-елементів. На рис. 2.3 наведено спектри поглинання деяких іонів з ПАН в хлороформі, з якого видно, що іони Феруму (II) утворюють сполуку з індивідуальною смугою поглинання

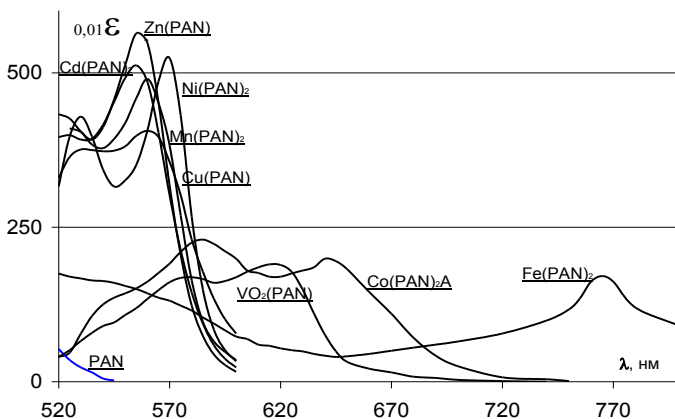


Рис.2.4. Спектри поглинання комплексів іонів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом в хлороформі.

### 1. Галузь застосування

Методика встановлює алгоритм визначення іонів Феруму у промислових котлових водах у діапазоні вмісту 5-50 мкг/дм<sup>3</sup> при виконанні 2-х визначень.

Методика забезпечує отримання результатів вимірювань масової концентрації іонів Феруму у присутності іонів Купруму(II), Ніколу(II), Цинку(II), Кадмію(II), Мангану(II), ванадію(V) з загальною їх концентрацією, що не перевищує  $4 \times 10^{-5}$ .

### 2. Норми та характеристики похибки вимірювань

Котлова вода використовується при достатньо низькій загальній електропровідності. Нижня границя робочого діапазону методики співпадає з границею відкриття Феруму за цією методикою..

### 3. Характеристики похибки вимірювань

Метрологічні характеристики, оцінені для симетрично розташованих точок діапазону

- можливе значення середнього квадратичного відхилення випадкової складової похибки (показник відтворюваності) 2 мкг/дм<sup>3</sup>

- границі інтервалу  $\pm \Delta$ , що накриває похибку середнього з 2-х паралельних вимірювань з ймовірністю  $P=0.95$  - 5 мкг/дм<sup>3</sup>

### 4. Метод вимірювання

Принцип методу: Екстракційно-фотометричний метод включає: взаємодію розчину Феруму(II) з 1-2-піридилазо)-2-нафтолом у водяному середовищі з утворенням нерозчинного у воді червоно-коричневого комплексу іонів Феруму з 1-2-піридилазо)-2-нафтолом, екстракції його в хлороформ, вимірювання світлопоглинання, пропорційного концентрації іонів Феруму при 765 нм у кюветах з товщиною шару 1,0 або 2 см

Перешкоди від комплексних сполук. 1-2-піридилазо)-2-нафтол утворює в умовах методики малорозчинні комплекси з іонами купруму(II), ніколу(II), цинку(II), кадмію(II), мангану(II). Однак поглинання комплексу іонів Феруму має ізольовану смугу поглинання, тому заважаючий вплив іонів проявляється за рахунок реакції зв'язування реагенту з домішковими іонами.

### Норми витрат робочого часу на аналізи

Для проведення підготовки до аналізу (в тому числі градування) необхідно 2 робочих дні (10 академічних години). Аналіз за методикою при двох паралельних пробах і одному "холостому" досліді проводиться за 2,5 год.

### **5. Відбір та попередня обробка проб**

Проби відбирають у відповідності - з ГОСТ 17.1.5.05 **5.2**

Об'єм проби для одного визначення має бути не менше 1000 см<sup>3</sup>.

Для попередження зміни концентрації іонів Феруму при зберіганні проб, їх треба відбирати та зберігати у кварцевому посуді. Припустимо використання поліетиленового, скляного "пірекс", або фторопластового посуду.

Аналіз виконують у день відбору проби. Якщо аналіз у день відбору не виконується, пробу консервують додаванням 1 см<sup>3</sup> нітратної(1:1) або хлоридної кислоти (6 моль/дм<sup>3</sup>) на 1 дм<sup>3</sup> проби.

6. Засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали

При виконанні вимірювань за даною методикою використовуються такі засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали.

- спектрофотометр або фотометр, що передбачає вимірювання в області 760-770 нм;
- кювети з товщиною шару 1,0 або 2 см<sup>3</sup>;
- воронки ділильні, місткістю 1000, 500 см<sup>3</sup> - за ГОСТ 25336;
- колби мірні, місткістю 50, 100, 500, 1000 см<sup>3</sup> - за ГОСТ 1770;
- стакани місткістю 100, 600, 1000 см<sup>3</sup>
- піпетки мірні, місткістю 1, 5, 10 см - за ГОСТ 29169;
- вода дистильована за ГОСТ 6709
- 1-2-піридилазо)-2-нафтол (індикатор для комплексонометрії) додатково очищений перекристалізацією з етилового або ізопропілового спирту
- Залізо (металічне) за ТУ 6092227 або сульфат Феруму(II) за ГОСТ 4148;
- хлороформ- за ГОСТ 20015;
- кислота сульфатна - за ГОСТ 4204;
- кислота нітратна - за ГОСТ 4461;
- кислота хлоридна - за ГОСТ 3118;

- гідроксид натрію - за ГОСТ
- тетраборат натрію десяти водний (бура) - за ГОСТ
- аскорбінова кислота - за ГОСТ .

Всі реактиви мають бути кваліфікації ч.д.а. або х.ч.

### 7. Вимоги техніки безпеки

При виконанні аналізів необхідно дотримуватись техніки безпеки при роботі у хімічній лабораторії, включаючи правила безпечної роботи з кислотами, лугами, токсичними сполуками. Необхідно суворо виконувати правила технічної експлуатації електровимірювальних приладів. Студент має пройти інструктаж по правилам роботи з орг. розчинниками та шкідливими речовинами.

### 8. Вимоги до кваліфікації оператора

До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються студенти, які мають неповну вищу хімічну освіту, ознайомлені з методом аналізу та успішно здали «допуск» викладачеві.

### 9. Підготовка до виконання вимірювань

#### Підготовка засобів вимірювання

Спектрофотометр або фотометр, що пройшов держперевірку, який забезпечує вимірювання світлопоглинання при 765 нм, готують до роботи, як вказано у паспорті до приладу

#### Приготування розчинів реактивів

Для проведення вимірювань за методикою готують такі розчини:

- розчин сульфатної кислоти (1:1): змішують рівні об'єми концентрованої сульфатної кислоти та дистильованої води;
- розчин сульфатної кислоти (1:3): один об'єм концентрованої сульфатної кислоти додають з перемішуванням до 3 об'ємів дистильованої води;
- розчин хлоридної кислоти 6 моль/л: у мірну колбу 1 дм<sup>3</sup> наливають 300 см<sup>3</sup> дистильованої води, додають 495 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти, перемішують і доводять дистильованою водою до позначки;
- розчин нітратної кислоти (1:1): змішують рівні об'єми концентрованої нітратної кислоти та дистильованої води;

- розчин 1-2-піридилазо)-2-нафтолу в етиловому спирті; 0,1 г ПАН розчиняють в 100 см<sup>3</sup> етилового спирту в стакані місткістю 200 см<sup>3</sup> при перемішуванні без нагрівання.

- розчин сульфату Феруму, основний розчин: 0,5585 г порошку заліза розчиняють у 10 см азотної кислоти (1:1). Додають 1 см<sup>3</sup> сульфатної кислоти (концентрованої) і випарюють до появи пари сульфатної кислоти. Охолоджують до 20°C. Переносять у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup> і дистильованою водою доводять до позначки. Або 2,7985 г сульфату Ферум 7-водного розчиняють у невеликому об'ємі води у мірній колбі місткістю 500 см<sup>3</sup>, додають 1 см<sup>3</sup> сульфатної кислоти (1:5) і доводять дистильованою водою до позначки. 1 см<sup>3</sup> розчину містить 0,5685 мг Феруму;

- розчин сульфату Феруму, робочий розчин. 10 см<sup>3</sup> основного розчину вливають у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup> і доводять дистильованою водою до позначки. Або 5 см<sup>3</sup> основного розчину переносять в мірну місткістю колбу 500 см<sup>3</sup> і доводять до позначки дистильованою водою. 1 см<sup>3</sup> розчину містить 5,6 мкг Феруму. Розчин треба використовувати свіжим;

- розчин гідроксиду натрію концентрацією 1 модь/дм<sup>3</sup>: 4.0 г гідроксиду натрію розчиняють у 50-70 см<sup>3</sup> дистильованої води, переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> і дистильованою водою доводять до позначки;

- розчин аскорбінової кислоти масовою долею 10%: 1г аскорбінової кислоти розчиняють в 9 см<sup>3</sup> дистильованої води; розчин готують безпосередньо перед використанням, його можна використовувати на протязі доби.

#### 10. Побудова градуовального графіка

В стакани місткістю 600 см<sup>3</sup> пінеткою відбирають 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> робочого розчину, додають в кожний розчин 500 см<sup>3</sup> бідистильованої води (можна використати дистильовану воду попередньо підготувавши її об'ємом 10 дм<sup>3</sup>) та обробляють, як при аналізі проби.

Світлопоглинання вимірюють при 765 нм у кюветах з товщиною шару 1,0 або 2.0 см<sup>3</sup>, порівнюючи з екстрактом з «холостого дослід» - це перший розчин при градуванні..

Градувальний графік будують у координатах: світлопоглинання – масова концентрація Феруму у пробі  $c$ ,  $\text{мкг/см}^3$ , з урахуванням поправки на холостий дослід. Залежність світлопоглинання від концентрації іонів Феруму апроксимують рівнянням:

$$A=A_0+k\epsilon l$$

#### 11. Виконання вимірювань

В стакани місткістю  $600 \text{ см}^3$  відбирають паралельні проби котлової води кожна об'ємом  $500 \text{ см}^3$ , додають при перемішуванні по  $1 \text{ см}^3$  розчину аскорбінової кислоти, по  $2 \text{ см}^3$  розчину ПАН в етиловому спирті,  $2,5 \text{ см}^3$  розчину гідроксиду натрію. Через 5 хв. додають 9г тетраборату натрію 10-водного. Розчин з осадом переводять в ділильну лійку місткістю  $1 \text{ дм}^3$ . Стакан ополіскують хлороформом об'ємом  $30 \text{ см}^3$  і переводять в ділильну лійку. Екстрагують на протязі 2-3 хвилин до знебарвлення водяної фази. Фазу хлороформу відділяють в мірну колбу місткістю  $50 \text{ см}^3$ . В ділильну лійку додають  $15 \text{ см}^3$  хлороформу, повторно екстрагують і відділяють нижню хлороформну фазу в ту ж мірну колбу. Додають ще  $15 \text{ см}^3$  хлороформу в ділильну лійку, перемішують і доводять третім безбарвним «екстрактом» до мітки в мірній колбі. При попаданні в мірну колбу водяної фази видаляють її з допомогою клаптиків фільтрувального паперу.

Світлопоглинання вимірюють при  $765 \text{ нм}$  у кюветах з товщиною шару  $1,0$  або  $2,0 \text{ см}^3$  порівнюючи з екстрактом із «холостого дослід», який отримують, виконуючи всі вище вказані операції з  $500 \text{ см}^3$  бідистильованої води.

#### 12 Обчислення результатів вимірювання

Вміст іонів Феруму  $C$ ,  $\text{мг/дм}$  обчислюють за рівнянням  $C=(A-A_0)/\kappa l$ , а кінцевий результат обчислюють як середнє значення двох паралельних визначень.

#### 13. Контроль відтворюваності та похибки результатів вимірювань

Оперативний контроль відтворюваності результатів визначення за даною методикою ведуть по розбіжності результатів двох визначень вмісту іонів Феруму у робочій пробі при виконанні



визначень двома операторами  $\{C_1, C_2\}$ . Відтворюваність вважають задовільною, якщо виконується умова:  $|C_1 - C_2| < 5 \text{ мкг/дм}^3$

**б) Методика**  
**екстракційно-фотометричного визначення аніонних**  
**поверхнево-активних речовин (АПАР) з родаміном 6Ж у**  
**природних та стічних водах**

Попередня інформація. Родамін 6Ж – катіонобарвник-утворює іонні асоціати (ІА) з іонами синтетичних АПАР, які екстрагуються в чотирьоххлористий вуглець. Спектри ІА з представниками різних видів наведено на рис. 2.5 [ 14]. Іонні асоціати в середовищі  $\text{CCl}_4$  димеризовані. Спектри димерних форм мають близькі максимуми смуг поглинання.

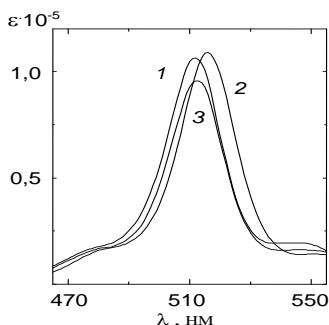


Рис.2.5. Спектри поглинання ІА АПАР з родаміном 6Ж в  $\text{CCl}_4$ . 1— додецилсульфат, 2—дидодецилфосфат, 3—децилсульфонат.

**1. Галузь застосування**

Методика встановлює алгоритм визначення синтетичних АПАР в природних водах будь-якої мінералізації при вмісті 0.1-10 мкмоль/дм<sup>3</sup>. При більш високому вмісті АПАР пробу розводять дистильованою водою.

Синтетичні аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) відносяться переважно до двох класів: алкілсульфати та алкіл- (алкіларил-)сульфонати. Серед синтетичних АПАР використовуються у промисловості та побуті і моно- і ди-алкілфосфати, як основні компоненти синтетичних миючих та очищаючих засобів і інших препаратів. Це призводить до

попадання їх у природні води з побутовими та промисловими стічними водами.

Як правило алкільний ланцюг має від 8 до 18 атомів вуглецю. У водному розчині синтетичні АПАР дисоціюють з утворенням негативно заряджених органічних аніонів.

Ця методика дозволяє визначити в одній пробі диалкілфосфати (окремо) та в суміші алкілсульфати і алкіл(арил)сульфонати.

Гранично допустима концентрація синтетичних АПАР у воді  $0,1 \text{ мг/дм}^3 \cong 0,4 \text{ мкмоль/дм}^3$ .

У випадку сорбції ПАР на завислих у воді твердих фазах, після відділення цих фаз ПАР змивають гарячим етиловим спиртом.

## 2. Норми і показники похибки вимірювань

Норми похибки вимірювання вмісту АПАР у природних, та стічних водах встановлюються згідно ДСТУ 27384: сумарна похибка вимірювання  $\pm \delta \%$  у діапазоні вмісту АПАР,  $\text{мг/дм}^3$  (у перерахунку на додецилсульфат натрію):

$\text{мг/дм}^3$	%
0,01 - 0,1	100
0,1 - 1,0	50
1,0 - 100	25

Характеристики похибки окремого вимірювання - найбільше можливе значення середнього квадратичного відхилення  $\pm 0,4 \text{ мкмоль/л}$ .

Значення характеристик похибки вимірювань концентрації у будь-якій точці діапазону  $0,4 - 10 \text{ мкмоль/дм}^3$  розраховують, припускаючи наявність прямолінійної залежності характеристики відносної похибки від концентрації,

## 3 Метод вимірювань

Визначення синтетичних АПАР базується на взаємодії з катіонним барвником родаміном 6Ж з утворенням забарвленої комплексної сполуки (іонного асоціату), яку можна екстрагувати з водного середовища в чотирьоххлористий вуглець.

Щоб виділити в екстракт алкілсульфати, алкілсульфонати і диалкілфосфати екстракцію виконують при  $\text{pH}=7,0-7,5$ , а потім диалкілфосфати реекстрагують при  $\text{pH}=1-2$  в водну фазу..

Екстракт фотометрують при 510 нм.

Перешкоджаючий вплив сульфідів, полісульфідів та тіосульфатів усувають їх окисленням при додаванні лужного буфера і пероксиду водню.

## 5 Вибір проб

Проби для визначення синтетичних АПАР відбирають у відповідності - з ГОСТ 17.1.5.05, за допомогою батометра або іншого пристрою, що запобігає попаданню у пробу поверхневої плівки та піни, або застосовують КНД 211.1.0.009. Пробу вміщують у скляну пляшку місткістю 0,5-1дм<sup>3</sup>.

6 Засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали

При виконанні вимірювань за даною методикою використовуються такі засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали

Засоби вимірювань і допоміжне обладнання:  
-фотометр або спектрофотометр, що передбачає вимірювання в області 500-530 нм;  
-терези лабораторні технохімічні з похибкою 0,02 г .  
-терези лабораторні аналітичні з похибкою 0,0002 г - за ГОСТ 24104;  
-центрифуга ЦЛС У 4.2 або іншого типу, рівноцінна

### Посуд:

-колби мірні - за ГОСТ 1770 місткістю: 0,025; 0,01; 1 дм<sup>3</sup>;  
-пробірки градуйовані - за ГОСТ 1770 місткістю 24 см<sup>3</sup>; -піпетки - за ГОСТ 29169; ГОСТ 29227 місткістю:5;10;100 см<sup>3</sup>;  
-циліндри мірні - за ГОСТ 1770 місткістю: 25; 50; 100; 250; 500; 1000 см<sup>3</sup>;  
-воронки ділильні - за ГОСТ 25336 місткістю: 50 або100; 250 або 500 см<sup>3</sup>  
- стаканчики для зважування - за ГОСТ 25336;  
-воронки конічні - за ГОСТ 25336 діаметром: 3, 6, 12 см;  
-шпатель - за ГОСТ 9147;  
-колонки іонообмінні.

Реактиви та матеріали!

- натрієва сіль додецилсульфокислоти, лаурилсульфат натрію), ч. - за ТУ 6-09-1405 або стандартний зразок;  
- сульфатна кислота, ч.д.а. - за ГОСТ 4204;

- чотирихлористий вуглець, хч - за ТУ 609-06885.
- етиловий спирт -за ГОСТ 18300;
- катіоніт сильноокислий КРС-УПТЦО, у Н-формі, ч. - заТУ 6-09-10-378;
- натрію гідроксид, ч.д.а - за ГОСТ 4328;
- кислота хлоридна, ч.д.а\* за ГОСТ 3118;
- Родамін 6Ж , чда - за ТУ 609-2463.
- тетраметилтіоніл хористий, 3-водний, ч.д.а.- за ТУ 609-29;
- кислота борна за ГОСТ 9656;
- пероксид водню - за ГОСТ 10929;
- дистильована вода - за ГОСТ 6709;
- фільтри знезолені, "біла стрічка" або "червона стрічка"- за ТУ 6-09-1678;
- вата бавовняна - за ГОСТ 5556

## 7 Вимоги безпеки

Гідроксид натрію, соляна кислота, сірчана кислота, ізобутиловий спирт - це шкідливі речовини 2-го класу небезпеки. Етиловий спирт віднесено до шкідливих речовин 4-го класу небезпеки згідно ГОСТ 12.1.007. Вміст цих речовин у повітрі робочої зони не повинен перевищувати значень, встановлених - згідно ГОСТ 12.1.005. Роботи можна виконувати при наявності витяжної вентиляції.

Студент має пройти інструктаж по правилам роботи з органічними розчинниками та шкідливими речовинами.

## 8 Вимоги до кваліфікації операторів

До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються студенти, які мають неповну вищу хімічну освіту, ознайомлені з методом аналізу та успішно здали «допуск» викладачеві.

## 9 Підготовка до виконання вимірювань

### Приготування зразка для градуювання

Для побудови градуювального графіка використовують розчини лаурилсульфату натрію.

Приготування розчинів лаурилсульфату натрію:

- розчин з концентрацією  $1\text{г/дм}^3$ : зважити  $0,1\text{ г}$  з лаурилсульфату натрію, з похибкою  $\pm 0,0002\text{ г}$ , розчинити у  $50\text{см}^3$  етилового спирту, після розчинення перенести кількісно у мірну колбу місткістю  $100\text{ см}^3$ , додати  $40\text{--}45\text{ см}^3$  дистильованої води,

охолодити до 20°C, довести до позначки дистильованою водою та перемішати. Розчин зберігати у склянках з щільно притертими пробками, при температурі 3-5°C, не більше 8-9 тижнів. Помутніння розчину є ознакою його непридатності. 1 см<sup>3</sup> розчину містить 1 мг АПАР;

- розчин лаурилсульфату натрію з концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup>: внести піпеткою 10 см<sup>3</sup> розчину лаурилсульфату натрію з концентрацією 1000 мг /дм<sup>3</sup> у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>. Довести дистильованою водою до позначки і перемішати. Розчин зберігати не більше тижня.

Приготування зразка для градування при концентрації лаурилсульфату натрію 5,00 мг/дм<sup>3</sup>

5 см<sup>3</sup>розчину лаурилсульфату натрію вносять піпеткою в мірну колбу місткістю 100см<sup>3</sup>, доводять дистильованою водою до позначки і перемішують. Похибка приготування зразка для градування не перевищує 0,070 мг / дм<sup>3</sup>. Зразок для градування можна зберігати не довше доби

#### Побудова градувального графіка

У ділильну воронку місткістю 250 см<sup>3</sup> вливають по 100 см<sup>3</sup> дистильованої води і градуйованою піпеткою місткістю 10 см<sup>3</sup> вносять 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 см<sup>3</sup> зразка для градування. Вміст додецилсульфату натрію у пробах буде відповідно 0; 5,0 мкг, (0,02 мкмоль); 10,0 мкг(0,04 мкмоль); 15,0 мкг(0,06 мкмоль); 20,0 мкг(0,08 мкмоль); 30,0 мкг(0,12 мкмоль); 40,0 мкг(0,16 мкмоль).

У подальшому визначення ведуть, як описано у розділі 10 цієї методики. Графік будують у координатах: вміст лаурилсульфату натрію у пробі, мг (мкмоль) - світлопоглинання; або вміст, у мкг (мкмоль), розраховують за методом найменших квадратів.

#### Приготування розчинів для аналізу

Для проведення вимірювань готують такі розчини:

- розчин фосфату натрію з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup> 38,013±0,002 г, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>×12H<sub>2</sub>O вміщують у мірну колбу місткістю 1000см<sup>3</sup>, розчиняють у 500 см<sup>3</sup> дистильованої води і доводять дистильованою водою до позначки;

- розчин гідрофосфату натрію з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>: 35,8113±0,002 г, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>×12H<sub>2</sub>O (або 17,199±0,002 г,

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  вміщують у мірну колбу місткістю  $1000\text{см}^3$ , розчиняють у  $500\text{ см}^3$  дистильованої води і доводять дистильованою водою до позначки;

- нейтральний розчин родаміну 6Ж з концентрацією  $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>:  $0,11 \pm 0,01$  г родаміну 6Ж вміщують у мірну колбу місткістю  $500\text{ см}^3$ , розчиняють у  $250\text{ см}^3$  дистильованої води і доводять тією ж водою до позначки;- розчин хлоридної кислоти з концентрацією 1 моль/дм<sup>3</sup>:  $85\text{ см}^3$  концентрованої хлоридної (соляної) кислоти змішують з  $915\text{ см}^3$  дистильованої води. Розчин стійкий.

- розчин гідроксиду натрію з концентрацією 1 моль/дм<sup>3</sup>. 40 г гідроксиду натрію розчиняють у мірній колбі місткістю  $1\text{ дм}^3$  у дистильованій воді і доводять до позначки дистильованою водою. Зберігати у поліетиленовому посуді. Розчин стійкий.

#### Підготовка колонки з катіонітом

Сухий катіоніт замочують на добу у дистильованій воді, переносять у колонку разом з водою. Заповнюють колонку так, щоб не було бульбашок. Через колонку з катіонітом послідовно пропускають по  $50\text{-}100\text{ см}^3$  розчину хлоридної кислоти, дистильованої води і гідроксиду натрію, кілька разів. Обробку смоли закінчують пропусканням розчину хлоридної кислоти. І промиванням дистильованою водою до  $\text{pH}=6$  по універсальному індикаторному паперу. Після аналізу 8-10 проб природної води катіоніт регенерують  $100\text{ см}^3$  розчину хлоридної кислоти та промивають потім дистильованою водою.

Перед пропусканням природної води колонку промивають  $100\text{ см}^3$  дистильованої води.

#### Підготовка посуду

Посуд для аналізу промивають гарячим розчином кальцинованої соди, обполіскують водою, обробляють хромовою сумішшю, потім обполіскують водопроводною і дистильованою водою.

#### Підготовка кювет

Кювети після аналізу промивають етиловим спиртом і обполіскують водою.

#### 10 Виконання вимірювань

Об'єм води для аналізу беруть такий, щоб оптична густина хлороформного екстракту не перевищувала 0,6-0,7 при товщині шару 1 см.

Якщо об'єм води для аналізу менше 100 см<sup>3</sup> циліндром додають дистильовану воду до 100 см<sup>3</sup>.

У ділильну воронку вливають воду, що аналізують, додають 10 см<sup>3</sup> розчину фосфату натрію, 5 см<sup>3</sup> розчину пероксиду водню з масовою часткою 20%. Воронку струшують одну хвилину, відстоюють, додають 10 см<sup>3</sup> розчину гідрофосфату натрію, 25 см<sup>3</sup> нейтрального розчину родаміну 6Ж, 15 см<sup>3</sup> чотирьоххлористого вуглецю, струшують одну хвилину і зливають шар органічного розчинника в мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup>, екстрагування повторюють ще два рази, струшуючи їх з новими порціями розчинника об'ємом 15 см<sup>3</sup>. В іншу ділильну воронку місткістю 50-100 см<sup>3</sup>, вводять 20 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти (0,1 моль/л), додають 5 см<sup>3</sup> нейтрального розчину родаміну 6Ж. і 25 см<sup>3</sup> першого екстракту. Воронку струшують одну хвилину і після розшаровування екстракт відділяють.

Світлопоглинання обох екстрактів вимірюють зі світло-фільтром, у області 510± 10 нм, або на спектрофотометрі при 512 нм у кюветах з робочим шаром 1 см відносно екстракту з «холостого» визначення.

Одночасно із серією проб виконують «холосте» визначення: 100 см<sup>3</sup> дистильованої води проводять через всі процедури методики.

У присутності помітної кількості завислих часток пробу аналізують після центрифугування або фільтрування через невеликий (діаметром 8-9 см) гофрований паперовий фільтр. Центрифужний стакан (або фільтр) промивають 10 см<sup>3</sup> дистильованої води і цю воду додають до проби. Потім двічі промивають осад у центрифужному стакані (або на фільтрі) 6-7 см<sup>3</sup> етилового спирту, підігрітого до кипіння. Спиртовий центрифугат (або фільтрат) також додають до проби.

#### Вимірювання при наявності перешкоджаючого впливу ПАР.

Якщо проба води прозора, її пропускають через колонку з катіонітом. Потім відбирають необхідну аліквоту і аналізують, як описано в першому підрозділі « Виконання вимірювань» .

Якщо проба каламутна, відбирають аліквоту проби 100 см<sup>3</sup> у залежності від припущення щодо вмісту аніонних ПАР. Відмірену

пробу центрифугують або фільтрують. Центрифугат (або фільтрат) пропускають через колонку з катіонітом. Промивають центрифужний стакан (або фільтр і колбу, в яку вели фільтрування) 50см<sup>3</sup> дистильованої води, центрифугують і промивну воду також пропускають через колонку. Якщо для аналізу взяли 100см<sup>3</sup>, колонку ще двічі промивають 50 см<sup>3</sup> диистильованої води. Промивні води додають до основної проби. Осад у центрифужному стакані (або на фільтрі) промивають двічі, беручи по 6-7 см<sup>3</sup> 70%-го спирту, нагрітого до кипіння. Спиртовий центрифугат (або фільтрат) також додають до проби. Потім ведуть визначення, як показано у першому підрозділі «Виконання вимірювань» при об'ємі проби 250 см<sup>3</sup>.

## 11. Обчислення результатів вимірювання

Вміст АПАР  $C_A$ , мкмол/дм<sup>3</sup> та в перерахунку на додецилсульфат  $c_A$ , мг/дм<sup>3</sup> обчислюють за формулою

$$C_A = C \cdot 1000 / V,$$

де,  $C$ , (або  $c$ ) - середнє значення двох визначень по градувальному графіку, мкмол/дм<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>);  $V$  - об'єм проби, що аналізують, см<sup>3</sup>.

### 1 2 . Нормативні посилання

У цьому документі наведено посилання на такі стандарти та нормативні документи:

- ГОСТ 12.1.005 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;
- ГОСТ 12.1.007 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности;
- ГОСТ 17.1.5.05 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков;
- ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки.
- ГОСТ 3118 Кислота соляная.
- ГОСТ 4204 Кислота серная.
- ГОСТ 4328 Натрия гидроокись.
- ГОСТ 5556 Вата медицинская гигроскопическая.
- ГОСТ 6709 Вода дистиллированная.
- ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые.
- ГОСТ 9656 Кислота борная.



- ГОСТ 10929 Водорода пероксид.;
- ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный хническ.
- ГОСТ 20015 Хлороформ. Технические условия;
- ГОСТ 24104 Весы лабораторные общего назначения и бразцовые. Общие технические условия;
- ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные клянные. Типы, основные параметры и размеры;
- ГОСТ 27384 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств;
- ГОСТ 29169 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки одной меткой;
- ГОСТ 29252 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования;
- КНД 211.1.0.009 Гідросфера. Відбір проб для визначення складу і властивостей стічних та технологічних вод;
- ТУ 6-09-10-378 Катионит сильноокислый КРС-УПТЦО в Н-форме ч.;
- ТУ 6-09-2463, родамін 6Ж ч.д.а.;
- ТУ 6-09-1405 Натрия лаурилсульфат ч.;
- ТУ 6-09-1678 Фильтры обеззоленные.

## Література до розділу 2.1.

1. Булатов М.И. Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986.-432с.
2. Барковский В.Ф., Ганопольский В.И. Дифференциальный фотометрический анализ. М: 1969 Химия. 167 с..
3. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии.- 1986. Ленинград «Химия»200с/
4. Кварацхели Ю.К., Демин Ю.В. Дедков Ю.М. Производная спектрофотометрия в экспресс-анализе. 1995. Москва МКЛ. 62с.
5. Дубровкин И.М., Беликов В.Г. Производная спектрофотометрия. 1988 Из-во Ростовского ун –та. 144 с.
6. Комарь Н.П. и Самойлов В.П. Ошибки спектрофотометрических измерений. Журн. аналит. химии 1963, т.18, с.1284
7. Комарь Н.П. и Самойлов В.П. Влияние погрешностей за счет предварительной настройки прибора и отсчета пропускания на результаты спектрофотометрического измерения. Журн. аналит. химии 1967, т.22, с.1284.
8. Комарь Н.П. и Самойлов В.П. Влияние чувствительности и нестабильности прибора на ошибку спектрофотометрического измерения. Журн. аналит. химии 1969, т.24, с.1801
9. Shmidt Th. W., Z/ Instrumentenkunde, 1936, v.55. s.336, 357,
10. Hardy A.C., Young F.M. The correction of slit – Width Errors // J. Opt. Soc. Am. – 1949 –v.39, № 4. – p.265-274.
11. Перьков И.Г., Дрозд А.В. Измерение уровня рассеянного света в спектрофотометрах. Ж. прикл. спектр. 1986, т.44, № 3 с. 465-469. (Авторское свидетельство СССР № 1176181)
12. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ, общие сведения и аппаратура. Химия, 1968, М.:388 с.
13. Перьков И.Г. Дрозд А.В., Арцешашев Г.В. Селективное экстракционно-фотометрическое определение железа (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Ж. аналит. химии, 1987, т.42, вып.12, с.
14. Дрозд А.В., Климов В. Г., Моисеева И. В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение анионных ПАВ с родамином 6Ж. Зав. лаборатория. — 1998. — № 5. с(3)

## 2.2. Спектрофлуориметричний метод

### 2.2.1. Теоретичні основи методу

Спектрофлуориметрія – оптичний метод, що базується на вимірюванні інтенсивності люмінесценції (нерівноважне, надлишкове над тепловим випромінювання) аналіту після попереднього збудження при поглинанні світла [1].

Нижче наведено принципову схему приладу для вимірювання спектрів флуоресценції.

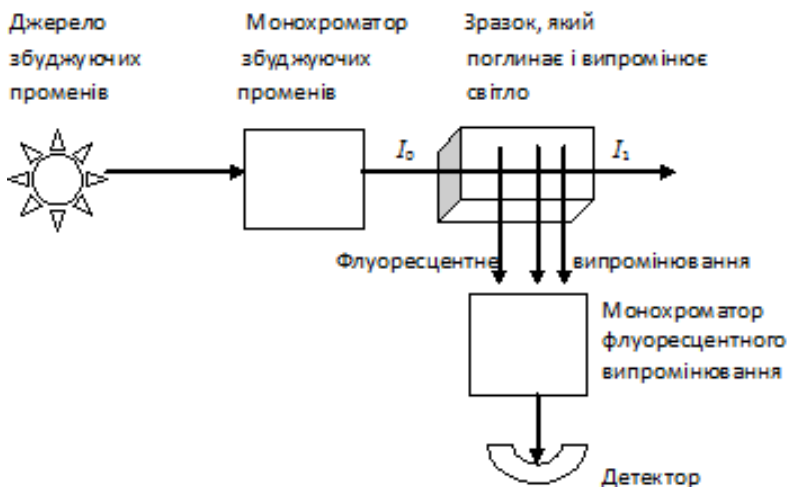


Рис.2.6. Принципова схема спектрофлуориметра.

Спектри флуоресценції завжди зсунуті в сторону більших довжин хвиль відносно спектра поглинання (Зсув Стокса, закон Стокса). Структура спектра флуоресценції однокомпонентного зразка (розчину) не залежить від довжини хвилі збуджуючого променя. Спектр флуоресценції речовини в багатьох випадках дзеркально симетричний спектру поглинання в одному і тому ж середовищі.

Аналітичний сигнал в флуориметрії [2]

Сумарне величина інтенсивності флуоресценції аналіту

$(I^A_j)$  без розкладання по довжині хвилі зв'язана з часткою збуджуючого променя, що поглинається. Приймаючи умову збереження постійного значення квантового виходу (стаціонарний режим вимірювання фотострумів) маємо:

$$I^A_j = k\eta_A(I_{0j} - I_{1j}) = k\eta_A I_{0j}(1 - 10^{-\varepsilon_j^A c^A l}) = k\eta_A I_{0j}(\varepsilon_j^A c^A l - \frac{(\varepsilon_j^A c^A l)^2}{1 \cdot 2} + \frac{(\varepsilon_j^A c^A l)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \dots) \cong k\eta_A I_{0j} \varepsilon_j^A c^A l = Kc^A \quad (2.37)$$

де  $I^A_j$  - інтенсивність флуоресценції аналітичної форми,  
 $k$  - коефіцієнт пропорційності - залежить від геометричних умов вимірювання в приладі і визначається тілесним кутом в межах якого детектор реєструє флуоресцентне випромінювання,  $[k] = \text{град}$ ;  $\eta_A$  - квантовий вихід флуоресценції аналітичної форми;  
 $I_{0j}, I_{1j}$  - інтенсивність збуджуючого випромінюванням с довжиною хвилі  $\lambda_j$  до і після поглинання зразком аналіту з концентрацією  $c^A$ ,  $[I_0]=\text{лм}$ ,  $[I^A]=\text{лм/град}$ ,  $[c]=\text{моль/л}$ ;  $\varepsilon_j^A$  - молярний коефіцієнт поглинання аналітичної форми на  $\lambda_j$ ,  $[\varepsilon]=\text{л/моль см}$ ;  $l$  - робочий розмір кювети на шляху збуджуючого випромінювання,  $[l]=\text{см}$ .

Після розділення флуоресцентного випромінювання по довжині хвилі з допомогою вторинного монохроматора інтенсивність флуоресценції характеризують двома індексами  $I^A_{ji}$ . Читається як «інтенсивність флуоресценції аналіту при збудженні на довжині хвилі  $\lambda_j$  і вимірювання на  $\lambda_i$ ».

Флуоресцентний метод – двовимірний, розрізняють кілька варіантів вимірювання проекції двовимірного аналітичного сигналу у вигляді спектрів:

- спектр флуоресценції, це залежність АС від  $\lambda_i$  при  $\lambda_j = \text{const}$ ;
- спектр збудження, це залежність АС від  $\lambda_j$  при  $\lambda_i = \text{const}$ ;
- спектр синхронізованої флуоресценції, це залежність АС від  $\lambda_i$  при  $\lambda_i - \lambda_j = \text{const}$  [1].

Якщо вимірювання флуоресценції проводять в області лінійної залежності АС від концентрації аналіту, похибки вимірювань можна описати у вигляді двох складових: адитивної,

зумовленої коливаннями темного струму фотоелектронного примножувача (ФЕП) ( в російській термінології ФЭУ-фотоэлектронный умножитель) -  $S_{т.с.}=k_0s$ , і мультиплікативної складової - відхилення фотоструму пропорційні його величині -  $S_{ф.т.}=k_1 I_j^4 s$ , де  $s$ - стандартне відхилення, приписане приладу, що вимірює АС (гальванометра, вольтметра ). В загальному вигляді (див.рис.2.6) залежність середньоквадратичної похибки від величини АС:

$$S_{I.}=(k_0+k_1 I_j^4 )s ; \quad S_{I.r}=( k_1 +k_0/ I_j^4 )s \quad (2.38)$$

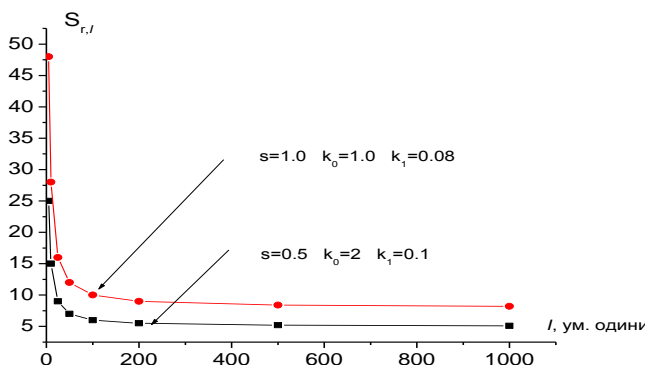


Рис.2.6 Залежність відносних (%) похибок вимірювання інтенсивності флуоресценції для різних складових.

Одна з причин систематичних порушень лінійної функціональної залежності величини АС від концентрації – так званий внутрішній фільтр – інтенсивність випромінювання, що збуджує флуоресценцію, зменшується при проходженні його через розчин, що має високе світлопоглинання. В рівнянні (2.37) ефект внутрішнього фільтру описується складовою  $(1-10^{-A})$

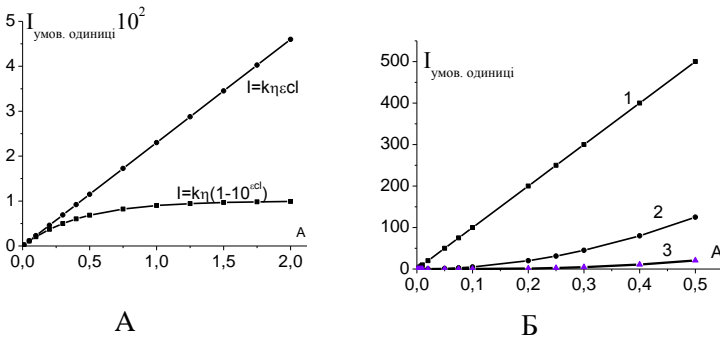


Рис.2.7 А - Залежність від світлопоглинання інтенсивності люмінесценції в умовних одиницях без врахування ефекту внутрішнього фільтра (верхня пряма) та з врахуванням (нижня крива); Б - Залежності лінійної (1), квадратичної (2) та кубічної (3) складової після розкладання в ряд функції  $10^{-A}$  від світлопоглинання

При малих значеннях функція  $1 - 10^{-A}$  співпадає з  $A$ . На рис. 2.7 наведено залежність за рівнянням (2.20).

Врахувати систематичну похибку, зумовлену внутрішнім фільтром можна двома шляхами.

Перший. Виміряти світлопоглинання зразка на довжині хвилі променя, що збуджує флуоресценцію ( $\lambda_j$ ) і виміряну величину аналітичного сигналу помножити на поправочний коефіцієнт, що дорівнює оберненому значенню функції  $1 - 10^{-A_j}$ .

$$\kappa_j = 1 / (1 - 10^{-A_j}) \quad (2.39)$$

Другий [3]. Виміряти інтенсивність флуоресценції зразка, після введення мікродобавки зразкової речовини-стандарту, що не змінює світлопоглинання зразка, а зростання аналітичного сигналу відоме (виміряне окремо для речовини - стандарту). Після цього необхідно величину аналітичного сигналу в аналізі помножити на поправочний коефіцієнт, що дорівнює відношенню відомого зростання аналітичного сигналу ( $I_{j,st}$ ) до виміряного зростання ( $I_{j,x+st} - I_{j,x}$ ) після введення добавки речовини – стандарту.

$$\kappa_j = I_{j,st} / (I_{j,x+st} - I_{j,x}) \quad (2.40)$$

Другий варіант має переваги у випадку збудження флуоресценції немонохроматичним світлом (наприклад, при застосуванні світлофільтрів.)

Слід також звернути увагу на те, що спектри флуоресценції частково перекриваються зі спектрами поглинання, що призводить до часткового поглинання люмінесцентного випромінювання самим розчином. Якщо вимірювання інтенсивності флуоресценції проводиться на довжині хвилі із смуги поглинання, то внутрішній фільтр буде мати місце і в промені, що збуджує флуоресценцію і у люмінесцентному випромінюванні. В такому випадку світлопоглинання на довжині хвилі вимірювання флуоресценції забезпечує врахування другої складової ефекту внутрішнього фільтру [4]:  $I_{\text{дійсне}, \lambda} = I_{\text{виміряно}, \lambda} 10^{-A(\lambda_{\text{виміряно}})}$

Нижче наведено методику визначення компонента, що флуоресцює в присутності надлишку компонентів, які поглинають світло в тому ж спектральному діапазоні.

### **2.2.2 Лабораторна робота 2.6. Визначення європію з теноїлтрифторацетоном і 1,10-фенантроліном [5] в металічних плівках**

Мета: Виміряти і побудувати градувальну залежність інтенсивності флуоресценції комплексів європію з теноїлтрифторацетоном і 1,10-фенантроліном в толуолі з введенням поправки на ефект внутрішнього фільтру.

Провести флуоресцентне визначення європію в присутності переважаючої концентрації реагентів, що поглинають світло в тому ж спектральному діапазоні, що і комплекс.

Попередня інформація. Комплексна сполука європію (III) з теноїлтрифторацетоном і 1,10-фенантроліном в толуолі флуоресцирує при збудженні світлом з  $\lambda=365$  нм. В спектрі спостерігається три вузькі смуги; найбільш інтенсивну серед них при  $\lambda=612$  нм використовують для визначення  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### **1. Галузь застосування**

Методика встановлює алгоритм визначення європію в металічних плівках у діапазоні вмісту 0.01-1% при виконанні 2-х визначень.

#### **2. Норми і показники похибки вимірювань.**

Завдання на методику регламентує похибки вимірювань в діапазоні 5-7%.

### 3. Характеристики похибки вимірювань

#### 4. Метод вимірювання

Принцип методу: В основі визначення лежить реакція утворення змішанолігандних комплексів європію, екстракції аналітичної форми в толуол, вимірювання інтенсивності флуоресценції комплексів європію в екстракті і введені поправки на вплив ефекту внутрішнього фільтру.

Перешкоди від інших комплексних сполук, утворених цими ж реагентами можливе тільки за рахунок витрат реагентів на участь в реакції. В спектрах флуоресценції комплексних сполук з самарієм ( $\text{Sm}^{3+}$ ) спостерігаються три смуги з максимумами при 562, 597, 640 нм. Якщо передбачається вимірювання інтенсивності флуоресценції на флуориметрі, самарій в плівці має бути відсутнім. Інші іони лантаноїдів не флуоресцирують.

Норми витрат робочого часу на аналізи. Попередні операції (підготовка посуду, розчинів реактивів), градуювання – 4 год. Аналіз однієї проби з проведенням двох паралельних вимірювань -1 год.

#### 5. Відбір проб

Плівку з поверхні знімають механічним способом. 0,01г розчиняють в 5 см<sup>3</sup> нітратної кислоти (1:1), розчин випарюють досуха і розчиняють в 5 см<sup>3</sup> хлоридної кислоти (1:10), розчин випарюють досуха розчиняють в 20см<sup>3</sup> дистильованої води, переводять в мірну колбу місткістю 25см<sup>3</sup>, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

#### 6. Засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали

При виконанні вимірювань за даною методикою використовуються такі засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали.

- флуориметр, спектрофотометр
- кювети з товщиною шару 1,0 см<sup>3</sup>;
- воронки ділильні, місткістю 100 або 250 см<sup>3</sup> - за ГОСТ 25336;
- колби мірні, місткістю 50, 100, 1000 см<sup>3</sup> - за ГОСТ 1770;
- стакани місткістю 100 см<sup>3</sup>
- піпетки мірні, місткістю 1,2, 5, 10 см<sup>3</sup> - за ГОСТ 29169;
- вода дистильована за ГОСТ 6709



- 1,10-фенантролін за ТУ 609-0590;
  - теноїлтрифторацетон;
  - толуол - за Т У 609-4305;
  - уротропін - за ТУ 609-06353;
  - кислота нітратна - за ГОСТ 4461
  - кислота хлоридна - за ГОСТ 3118;
  - оксид європію (III),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$
  - флуоресцеїн або інший індивідуальний флуорофор,
- Всі реактиви мають бути кваліфікації ч.д.а. або х.ч.

## 7. Вимоги безпеки

При виконанні аналізів необхідно додержуватись техніки безпеки при роботі у хімічній лабораторії, включаючи правила безпечної роботи з кислотами, лугами, токсичними сполуками. Необхідно суворо виконувати правила технічної експлуатації електровимірювальних приладів. Студент має пройти інструктаж по правилам роботи з органічними розчинниками та шкідливими речовинами

## 8. Вимоги до кваліфікації операторів

До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються студенти, які мають неповну вищу хімічну освіту, ознайомлені з методом аналізу та успішно здали «допуск» викладачеві.

## 9. Підготовка до виконання вимірювань

Підготовка засобів вимірювання. Спектрофлуориметр або флуориметр, що пройшли держперевірку, які вимірюють інтенсивність флуоресценції в діапазоні довжин хвиль 400 - 650 нм при збудженні в області 365нм, готують до роботи, як вказано у паспорті до приладу.

### Приготування розчинів реактивів

Для проведення вимірювань за методикою готують такі розчини:

- розчин хлоридної кислоти (HCl) (1:1): змішують рівні об'єми концентрованої хлоридної кислоти та дистильованої води;
- розчин хлоридної кислоти (HCl) (1:10): змішують об'єми концентрованої хлоридної кислоти та дистильованої води у співвідношенні 1:10.

- розчин нітратної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) (1:1): змішують рівні об'єми концентрованої нітратної кислоти та дистильованої води;
- розчин теноїлтрифторацетону з масовою часткою 0,5%: 0,5г теноїлтрифторацетону розчиняють в 99,5г етилового спирту.
- розчин 1,10-фенантроліну з масовою часткою 3%: 3г 1,10-фенантроліну розчиняють в 97  $\text{cm}^3$  дистильованої води;
- розчин уротропіну з масовою часткою 4%: 4г уротропіну розчиняють в 96 г дистильованої води;
- стандартний розчин європію (III), розчин А, з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>: наважку 176 мг  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  розчиняють в 5-10 $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  (1:1), випарюють досуха і розчиняють приблизно в 50  $\text{cm}^3$  дистильованої води, переводять в мірну колбу місткістю 100  $\text{cm}^3$  і доводять дистильованою водою до мітки.
- стандартний розчин європію (III) (розчин Б), з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>: 1 $\text{cm}^3$  розчину європію (III)  $1 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> переводять в мірну колбу місткістю 100  $\text{cm}^3$ , доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

Проведення градування У ділительну лійку відбирають послідовно 0, 1, 2, 4, 6, 8  $\text{cm}^3$  розчину Б, додають 5 $\text{cm}^3$  розчину уротропіну, 1 $\text{cm}^3$  розчину теноїлтрифторацетону, 2  $\text{cm}^3$  розчину 1,10-фенантроліну, 40-45  $\text{cm}^3$  дистильованої води і через 2-3 хв. екстрагують на протязі 2-3 хв. в 50  $\text{cm}^3$  толуолу. Екстракт фільтрують через паперовий фільтр в кювету для вимірювань. Вимірювання аналітичного сигналу ( $I_i$ ) проводять при збудженні на  $\lambda=365$  нм, інтенсивність флуоресценції на спектрофлуориметрі вимірюють на  $\lambda=612$  нм .

Для врахування ефекту внутрішнього фільтру:

- при вимірюванні на спектрофлуориметрі додатково вимірюють світлопоглинання екстракту ( $A_i$ ) відносно чистого толуолу на  $\lambda=365$  нм. Поправку на ефект внутрішнього фільтру проводять за рівнянням:

$$I_{i,\text{correct}} = I_i / (1 - 10^{-A_i})$$

- при вимірюванні на флуориметрі проводять додатковий експеримент: У ділительну лійку відбирають послідовно 0, 1, 2, 4, 6, 8  $\text{cm}^3$  розчину Б і до кожної порції стандартного розчину додають одну і ту ж кількість флуорофора, розчинного в толуолі з високим квантовим виходом флуоресценції. Додаткове світлопоглинання за рахунок добавленого флуорофора на довжині хвилі збудження

повинне бути наскільки малим, щоб зміною можна було знехтувати.

( $A_{365, \text{флуорофор}} < 0.005$ ). Далі всі процедури виконують як описано вище на початку підрозділу. Вимірюють аналітичний сигнал ( $I_i^{+\text{доб}}$ ), а також розчин флуорофора в толуолі з тією концентрацією, що добавляли в екстракт ( $I^{\text{станд}}$ ). Останнє значення не містить в собі систематичної похибки.

Поправку на ефект внутрішнього фільтру проводять за рівнянням:

$$I_{i, \text{correct}} = I_i \cdot I^{\text{станд}} / (I_i^{+\text{доб}} - I_i)$$

Градуювальний графік будують в координатах:

$$I_{i, \text{correct}} - C_{\text{Eu}}$$

#### 10. Виконання вимірювань

- У ділильні лійки відбирають  $5 \text{ см}^3$  розчину за п.5, і  $5 \text{ см}^3$  розчину за п.5 з добавкою (такою ж як і при градуванні) флуорофору, додають по  $5 \text{ см}^3$  розчину уротропіну,  $1 \text{ см}^3$  розчину теноїлтрифтор-ацетону,  $2 \text{ см}^3$  розчину 1,10-фенантроліну,  $40-45 \text{ см}^3$  дистильованої води і через 2-3 хв. екстрагують на протязі 2-3 хв. в  $25 \text{ см}^3$  толуолу. Екстракт фільтрують через паперовий фільтр в кювету для вимірювань. Вимірювання аналітичного сигналу на спектрофлуориметрі проводять для екстракту без добавки ( $I_x$ ) і додатково вимірюють світлопоглинання ( $A_{i,x}$ ) відносно чистого толуолу на  $\lambda=365 \text{ нм}$ . На флуориметрі вимірювання аналітичного сигналу проводять для обох екстрактів ( $I^x, I^{x+\text{доб}}$ )

#### 11. Обчислення результатів вимірювання

- Поправку на ефект внутрішнього фільтру проводять за рівняннями:

для спектрофлуориметра

$$I^x_{\text{correct}} = I_x / (1 - 10^{-A_{i,x}})$$

для флуориметра

$$I^x_{\text{correct}} = I_x \cdot I^{\text{станд}} / (I^{x+\text{доб}} - I_x)$$

За градувальним графіком знаходять концентрацію європію в розчині за п.5 ( $C_x$ )

Кінцевий результат аналізу, масову частку європію  $\omega(\text{Eu})$  в плівці, розраховують за рівнянням:

$$\omega(\text{Eu}) = C_x \cdot M(\text{Eu}) \cdot V_{\text{колби}} / m_0,$$

де,  $M(\text{Eu})=151,96$  молярна маса європію

$V_{\text{колби}} = 25 \text{ см}^3$  об'єм колби в якій знаходиться розчин зразка плівки (за п.5)

$m_0 = 0,010 \text{ г}$  – наважка проби.

## Література до розділу 2.2.

1. Головина А.П. Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ – М.: Химия, 1978. – 248с.
2. Spectrophotometry and spectrofluorimetry: a practical approach. - (Practical approach series). Edited by D.A. Harris and C.L. Bashford. IRL Press Limited, Oxford, 1987, p. 176.
3. Перьков І.Г., Дрозд А.В., Подпружников Ю.В. Способ одновременного количественного анализа многокомпонентных смесей в растворе. Авторское свидетельство СССР № 1521028.
4. Дж Лакович Основы люминесцентной спектроскопии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1986.-496с.
5. Божевольнов А.Е. Люминесцентный анализ неорганических веществ – М.: Химия, 1968. – 416 с.

## 1.2. Поляриметричний метод

### 1.2.1. Теоретичні основи методу

Промінь світла містить в собі електромагнітні хвилі, що відрізняються між собою довжиною хвилі, різницею ходу, напрямком вектора електромагнітного поля. Промінь у якого різниця ходу залишається незмінною, а коливання вектора проходить в одній площині називають плоскополяризованим. Схематично плоскополяризований промінь є результат суперпозиції великої кількості хвиль з постійною різницею фаз (наприклад  $\Delta\lambda=0$ ), половина з яких коливається у проті фазі з другою половиною. Плоско поляризований промінь можна уявити як результат взаємодії двох поляризованих по колу променів (ліво обертового та право обертового) з постійною різницею фаз

При проходженні такого променя через оптично-активне середовище дві складові по-різному взаємодіють з електромагнітним полем середовища – виникає додатковий зсув фаз, а площина поляризації променя повертається на визначений кут. Кут обертання площини поляризації ( $\alpha$ ) залежить від природи оптично-активної речовини, її концентрації ( $c$ ) та довжини шляху( $l$ ) променя в оптично-активному середовищі:

$$\alpha = [\alpha] c l$$

де  $[\alpha]$  коефіцієнт обертання площини поляризації речовиною, що досліджується.

Плоско поляризований промінь можна отримати якщо пропустити звичайний промінь через поляроїд - призму Ніколя, яка містить в собі дві прозорі для променя призми а між ними розташований шар матеріалу з меншим показником переломлення, ніж показник переломлення матеріалу призм. Внаслідок повного внутрішнього відбиття крізь призму проходить тільки плоско поляризований промінь .

Вимірювання кута обертання площини поляризації базується на використанні двох поляроїдів: поляроїда-поляризатора та поляроїда-аналізатора [2]

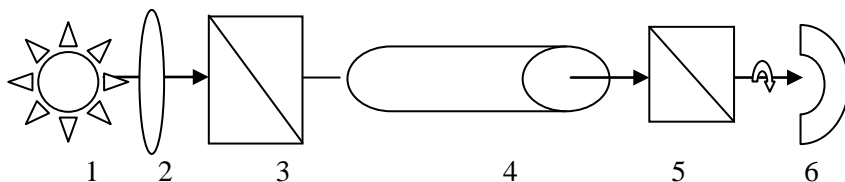


Рис.2.8. Схема поляриметра

1-джерело світла, 2-світлофільтр, 3-поляризатор, 4-зразок (кювета з розчином оптично-активної речовини), 5-аналізатор, який можна повернути з відліком кута, 6- детектор.

### 1.2.2. Лабораторна робота 2.7 Поляриметричне визначення концентрації тартрат-іону в розчинах хімічного міднення [3].

#### Попередня інформація

В тартратних розчинах міднення присутні оптично активні форми аніону винної кислоти (тартрат-іону) та його комплексів з Купрумом та Ніколом. Співвідношення їх залежить від концентрації лугу в розчині. Оборнення площини поляризації світла розчином солі d- винної кислоти в залежності від рН наведено на рис.2.9.

Оскільки основна технологічна реакція призводить до накопичення в розчині нейтральних електролітів (сульфатів та форміатів) визначати концентрацію тартрат-іону в розчині за методом градууювального графіка містить систематичні похибки.

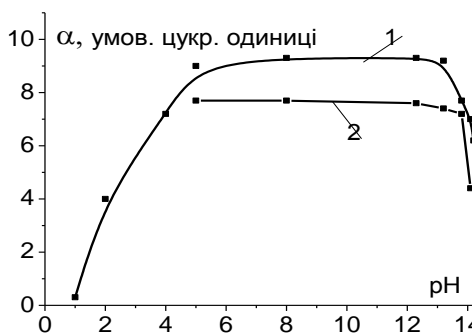


Рис. 2.9.. Залежність обертання розчину сегнетової солі від рН.  
 $C(\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 80 \text{ г/дм}^3$  1- без нейтрального електроліту.  
 2-  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 216 \text{ г/дм}^3$ . Довжина кювети 20см.,  $\lambda_{\text{виміру}} = 589 \text{ нм}$ .

## 1. Галузь застосування

Методика встановлює алгоритм визначення тартрат-іонів в розчинах хімічного міднення з нижче наведеним складом у діапазоні вмісту  $100\text{-}250 \text{ г/дм}^3$  при виконанні 2-х визначень.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$30\text{-}35 \text{ г/дм}^3$
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$5\text{-}7 \text{ г/дм}^3$
$\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$180\text{-}200 \text{ г/дм}^3$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$35 \text{ г/дм}^3$
$\text{CH}_2\text{O}$	$3,5 \text{ г/дм}^3$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$10^{-3} \text{ г/дм}^3$

## 2 Норми похибки вимірювань

Технологічний розчин міднення передбачає вміст сегнетової солі ( $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $180\text{-}200 \text{ г/дм}^3$ . Для підтримки концентрації в заданому діапазоні слід проводити аналіз з похибкою  $\Delta C < 5\text{-}6 \text{ г/дм}^3$ .

## 3. Характеристики похибки вимірювань

Границі інтервалу  $\pm \Delta$ , що накриває похибку середнього з 2-х паралельних вимірювань з ймовірністю  $P=0.95$  дорівнює  $5 \text{ г/дм}^3$

## 4 Метод вимірювання

Принцип методу. В основі визначення лежить реакція відновлення міді та нікеля надлишком формальдегиду. Звільнений з комплексних форм тартрат визначають за результатами вимірів кута повернення площини поляризації з використанням методу добавок

Заважаючий вплив. Перешкоди від залишкових комплексних сполук з катіонами Ніколу та Купруму усувають веденням в розчин конкуруючого ліганда - амінооцтової кислоти

## 5. Норми витрат робочого часу на аналізи

Попередні операції (підготовка посуду, розчинів реактивів) – 2 год.

- Аналіз однієї проби з проведенням двох паралельних вимірювань -30 хв.

#### 6. Відбір та попередня обробка проб

Об'єм проби для одного визначення має бути не менше 20 см<sup>3</sup>. Відбір проб розчину проводиться з допомогою неметалічної (скляної, пластмасової) посуду. Аналіз виконують зразу ж після відбору проби. Пробу можна зберігати на протязі доби. Загальна концентрація сегнетової солі в розчині зберігається. Засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали

При виконанні вимірювань за даною методикою використовують такі засоби вимірювань, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали.

- Поляриметр або цукрометр, що забезпечує вимірювання обертання площини поляризації при 589 нм;
  - кювети з робочою довжиною 20 см;
  - баня пісчана
  - колби мірні, місткістю 100, 500, 1000 см<sup>3</sup> - за ГОСТ 1770;
  - піпетки мірні, місткістю 1, 5, 10 см - за ГОСТ 29169;
  - фільтри незолені - за ТУ 6-09-1678;
  - стакани місткістю 100, 600 см<sup>3</sup>
  - вода дистильована за ГОСТ 6709
  - калій-натрій виннокислий (сегнетова сіль) за ГОСТ 5845, розчин з концентрацією 200 г/дм<sup>3</sup>
  - амінооцтова кислота (гліцин) за ГОСТ 5860, розчин з концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup>
  - натрій гідроксид за ГОСТ 4328, розчин з концентрацією 1 моль/дм<sup>3</sup>, 2 моль/дм<sup>3</sup>
  - формалін техн.. з масовою часткою 37-40%
- Всі реактиви мають бути кваліфікації ч.д.а. або х.ч.

#### 7 Вимоги техніки безпеки

При виконанні аналізів необхідно дотримуватись техніки безпеки при роботі у хімічній лабораторії, включаючи правила безпечної роботи з кислотами, лугами, токсичними сполуками. Необхідно суворо виконувати правила технічної експлуатації електровимірювальних приладів. Студент має пройти



інструктаж по правилах роботи з органічними розчинниками та шкідливими речовинами

#### 8. Вимоги до кваліфікації оператора

До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються студенти, які мають неповну вищу хімічну освіту, ознайомлені з методом аналізу та успішно здали «допуск» викладачеві.

#### 9. Підготовка до виконання вимірювань

##### Підготовка засобів вимірювання

Поляриметр або цукрометр, що пройшов державну перевірку, і забезпечує вимірювання обертання площини поляризації при 589 нм, готують до роботи, як вказано у паспорті до приладу

##### Приготування розчинів реактивів

Для проведення вимірювань за методикою готують такі розчини:

- розчин сегнетової солі (калій-натрій виннокислий): 200 г  $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  розчиняють в 800-900  $\text{cm}^3$  дистильованої води, переводять в мірну колбу, місткістю 1  $\text{dm}^3$ , доводять до мітки дистильованою водою і перемішують;

- розчин гідроксиду натрію з концентрацією, 2моль/ $\text{dm}^3$ : 80 г NaOH розчиняють у дистильованій воді, переводять в мірну колбу, місткістю 1  $\text{dm}^3$ , доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

- розчин гідроксиду натрію з концентрацією, 1моль/ $\text{dm}^3$ : 40 г NaOH розчиняють у дистильованій воді, переводять в мірну колбу, місткістю 1  $\text{dm}^3$ , доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

- розчин гліцину (аміноуксусна кислота): г гліцину розчиняють в 1  $\text{dm}^3$  розчину гідроксиду натрію з концентрацією 2 моль/ $\text{dm}^3$ .

- лужний розчин формаліну: готують змішуванням однакових об'ємів розчинів гідроксиду натрію з концентрацією, 1 моль/ $\text{dm}^3$  та розчину формаліну (масова частка 37-40% )

#### 10. Виконання вимірювань

В два стакани відбирають по 5 см<sup>3</sup> розчину, що аналізують. В один з них додають 5 см<sup>3</sup> розчину сегнетової солі. В обидва розчини вводять по 5 мл щойно приготовленого лужного розчину формаліну. Для прискорення реакції осадження міди розчини підігрівають до 50-80 °С. Через 3-5 хв розчини фільтрують в мірні колби, місткістю 25см<sup>3</sup>. Осад промивають 5 см<sup>3</sup> дистильованої води, промивні води об'єднують з фільтратом. В мірні колби додають по 1 см<sup>3</sup> розчину гліцину і доводять до мітки дистильованою водою. Вимірювання кута обертання площини поляризації проводять при 589 нм в кюветі довжиною 20 см.

### 11 Обчислення результатів вимірювання

Вміст тар трат-іонів ( в перерахунку на сегнетову сіль, С, г/дм<sup>3</sup>) обчислюють за рівнянням

$$C = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \frac{V_{добав.}}{V_{пробы}} C_{добав} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} 200 \text{ г/дм}^3$$

де,  $\alpha_1, \alpha_2$  - кут обертання площини поляризації для розчину що аналізують без добавки і з добавкою;  $V_{добав}$ ,  $V_{проби}$  - об'єми добавки і проби,  $C_{добав}$  - концентрація сегнетової солі в розчині, що добавляють до проби.

### Література до розділу 2.3

1. К. Джераси Дисперсия оптического вращения 1962 Москва Из-во иностранной л-ры. 400 с.
2. Потапов В.М. Стереохимия – 1988. Москва.»Химия» - 464с
3. Тур С.П., Дрозд А.В., Перьков И.Г Замирайло В.А., Токарь Л.В., Владимирова И.П. Способ определения концентрации сегнетовой соли в растворах химического меднения. Авторское свидетельство СССР № 1554571 .

## Додаток

Міждержавний стандарт [1], регламентує перелік документів, які представляють в орган з атестації методик виконання вимірювань (МВВ): вихідні дані на розробку МВВ, документ (проект документа), що регламентує МВВ, програму атестації і результати експериментального (або розрахункового) оцінювання характеристик похибки МВВ, результат метрологічної експертизи по документу (проекту документа)

- вихідні дані на розробку МВВ – це показники невизначеності результатів вимірювань, які повинні задовольнятися при реалізації МВВ. Вони можуть бути затверджені на рівні ДСТУ, як це зроблено для аналізу вод. В іншому випадку показники затверджуються наказом по підприємству при контролі хімічного складу продукції.

- документ (проект документа), що регламентує МВВ – це текст методики відповідно до всіх ознак МВВ (див. Вступ);

- програма атестації – це документований перелік експериментальних досліджень та формул для розрахунків характеристик похибок та її співставлення для формування кінцевих метрологічних характеристик похибки вимірювань,

- результати експериментального оцінювання характеристик похибки МВВ – це звіт про проведені експериментальні дослідження випадкових і систематичних похибок за МВВ відповідно до програми атестації.

Нижче, на прикладі методики виконання вимірювань масових концентрацій Хрому(VI), Купруму(II), Кадмію(II) і Цинку(II) в очищених зворотних водах полярографічним методом наведено програму атестації.

Рекомендації до складання програми атестації МВВ та проведення експериментальних досліджень.

Програма містить вступну частину і 4 розділи [1].

У вступній частині вказують мету атестації і основне завдання досліджень.

Перший розділ містить вимоги, які треба задовольнити при підготовці до проведення експериментальних досліджень.

Вказується діапазон вимірювань і норми похибки вимірювань з обов'язковим посиланням на ДСТУ, ГОСТ, ТУ або характеристики методики, які слід отримати в ході розробки та атестації, що підтверджені Наказом керівника підприємства. Наводиться характеристика метода вимірювань (метод порівняння з мірою, використання зразкових мір, метод варіювання величини проби, метод добавок). наводяться засоби вимірювальної техніки, хімічні реактиви які будуть використані в експериментальних дослідженнях, державні (-ий) стандартні (-ий) зразки (-ок) складу, вказується яким вимогам задовольняють засоби вимірювальної техніки. Регламентується, що зразками для атестації у випадку визначення випадкової складової похибки служать проби різних реальних об'єктів різних типів (бажано не менше 5). Вказується кількість кожного зразка для атестації - кількість повинна забезпечувати проведення заданого числа паралельних вимірювань в повному обсязі, починаючи з етапу відбору проб та закінчуючи етапом вимірювання аналітичного сигналу.

Це можуть бути зразки сплавів з однією основою, вода з різних джерел або водосховищ, зразки сировини (наприклад нафта) та ін.

Кожен зразок для атестації аналізують 2 аналітики, виконуючи не менш ніж по 5 одиничних вимірювань в серії протягом одного дня. Термін вимірювання не перевищує терміну збереження зразка для атестації.

В другому розділі програми наводять умови та вимоги проведення.

Рекомендується вказати наступне: «Підготовку приладів до роботи, приготування градувальних розчинів та встановлення

параметрів градуовальної характеристики, дослідження реальних проб проводять у відповідності з вимогами, які вказані в тексті МВВ. При формуванні набору паралельних вимірювань відкидання значень і коригування даних, що різко виділяються, без застосування статистичних критеріїв категорично не допускається».

Третій розділ містить способи обробки і вимоги до оформлення результатів досліджень.

Експериментальні дослідження метрологічних характеристик складаються з досліджень випадкової складової (3.1) і систематичної складової (3.2) загальної похибки вимірювань.

Дослідження випадкової складової може розглядатися як для абсолютних вимірів так і для відносних. Для різних фізико-хімічних методів відомі залежності похибок вимірювань аналітичного сигналу від його величини. Такі залежності в більшості випадків визначають характер зміни випадкової складової від значення концентрації аналіту в межах робочого діапазону методики. Таким чином при обчисленні середньоквадратичних відхилень і розрахунків показника збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні можна обмежити оцінки випадкової складової в абсолютному або відносному варіанті. В тих випадках коли залежності похибок вимірювань аналітичного сигналу від його величини не дозволяють використати при дослідженнях випадкової складової в одному з варіантів - слід виконати розрахунки як в абсолютному так і у відносному виді.

Нижче наведена частина стандартного алгоритму:

«Для згрупованих даних ( $X_{ijk}$ ) по кожному зразку ( $j$ ) для атестації і кожному аналітикові ( $k$ ) окремо реалізують стандартну схему обробки результатів:

- Обчислюють середнє значення і середньоквадратичне відхилення для кожної окремої вибірки:  $\bar{X}_{jk}, S_{jk}$

$$\overline{X}_{jk} = \frac{1}{n_{jk}} \sum_{i=1}^{n_{jk}} X_{jki}$$

$$S_{jk} = \sqrt{\frac{1}{n_{jk}-1} \sum_{i=1}^n (X_{jki} - \overline{X}_{jk})^2} \quad (Д1)$$

- Результати кожної з серій одиничних вимірювань перевіряють на наявність аномальних результатів;

$$\beta_{n_{jk}} = \frac{\left| X_{jk}^{\max(\min)} - \overline{X}_{jk} \right|}{S_{jk}}$$

Обчислені значення  $\beta_{n_{jk}}$  порівнюють з табличними  $\beta_T$  [2] для ступенів свободи  $f_{jk}=n_{jk}-1$  і ймовірності довіри (довірчої ймовірності)  $P=0.95$ .

$$\beta_{n_{jk}} < \beta_m(f = n_{jk} - 1, P = 0.95) \quad (Д2)$$

Дисперсії  $S_{jk}^2$  перевіряють на однорідність за допомогою критерію Фішера.

$$F = \frac{\max \{S_{jk}^2\}}{\min \{S_{jk}^2\}} \leq F(f_1, f_2)$$

Д3)

або при  $f_j = \text{const}$  за допомогою критерію Кохрена

$$G = \frac{\max \{S_{j,r}^2\}}{\min \{S_{j,r}^2\}} \leq G(f)$$

Якщо умова (Д3), або (Д4) виконана, то дисперсії однорідні і за ними визначають середньоквадратичне відхилення випадкової складової похибки вимірювань для даного зразка атестації:

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J f_{jk} S_{jk}^2}{\sum_{j=1}^J f_{jk}}} \quad (Д5)$$

У противному випадку (тобто коли  $F > F(f_1, f_2)$ ), або  $G \geq G(f)$  за оцінку СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності для даного зразка атестації приймають більше значення з реалізованих:

$$S_j = \max\{S_{jk}\} \quad (Д6)$$

За таким же алгоритмом розраховують найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні

$$S_{rj} = \frac{1}{\bar{X}_j} \sqrt{\frac{1}{n_{jk}-1} \sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2} \quad (Д7)$$

Дисперсії  $S_{rj}^2$  перевіряють на однорідність за допомогою критерію Фішера. (Д3) або при  $f_j = \text{const}$  за допомогою критерію Кохрена (Д4).

При виконанні умов (Д3) або (Д4) СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні розраховують за рівнянням виду (Д5)

У протилежному випадку - за СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов відтворюваності в розглянутому концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для зразка атестації, що входять до діапазону:

$$S_r = \max\{S_{j,r}\}; \quad (Д.8)$$

Найбільше можливе значення СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні

$$\sigma = S \sqrt{\frac{f}{\chi_{P,f}^2}}$$

(Д9)

$\chi_{P,f}^2$  – квантіль  $\chi^2$  – розподілу для однобічної ймовірності довіри  $P = 0.95$  та  $f$  ступенів свободи,

Систематична складова похибки вимірювань може бути визначена одним з наведених нижче методів [1]:

- застосуванням зразків з відомими характеристиками та їх похибками;

- застосування методу варіювання наважок або розведення проб при об'єднанні з методом введення добавок компонента, що визначають та супутніх компонентів;

- застосування іншої методики аналізу з відомими характеристиками похибки вимірювань;

- розрахунковим методом – обчисленням сумарного значення складових систематичної похибки вимірювань.

Метод застосування зразків з відомими характеристиками передбачає використання декількох стандартних зразків в межах робочого діапазону методики.

Для кожного зразка із серії одиничних вимірювань за методикою  $\omega_{ji}$  обчислюють середнє арифметичне  $\overline{\omega_j}$  і СКВ  $S_j$  результатів вимірювань:

$$\overline{\omega_j} = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} \omega_{ji}}{n_j}, \quad (Д10)$$

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_j} (\omega_{ji} - \overline{\omega_j})^2}{n_j - 1}} \quad (Д11)$$

де  $i$  – номер одиничного вимірювання за методикою,  $i = 1, \dots, n_j$ ;

$n_j$  – число паралельних вимірювань;

$j$  – номер зразка в серії  $j = 1, \dots, n_j$ ;

$n_j$  – число зразків з відомими характеристиками  $m \geq 3$

Для кожної серії паралельних вимірювань перевіряють умову:

$$\frac{\overline{\omega_j} - \omega_{j,certif}}{\sqrt{S_j^2 + S_{j,certif}^2}} < t(n_j - 1, P = 0,95) \quad (Д12)$$



$t$  – коефіцієнт Стюдента при довірчій ймовірності  $P = 0.95$  і числі ступенів свободи  $f = n_j - 1$ .

$\omega_{j,certif}$  - сертифіковане значення характеристики зразка;

$S^2_{j,certif}$  - дисперсія характеристики зразка;

Якщо умова задовольняється, за рівнянням (Д.13) розраховують середньоквадратичні відхилення від сертифікованого значення для серії одиничних вимірювань за методикою  $\omega_{ji}$ , які є показниками відтворюваності і виступають оцінками систематичної складової похибки вимірювань, які не можуть бути ліквідовані:

$$S_{j,відтвор} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (\omega_{ji} - \omega_{j,certif})^2}{n_j - 1}} \quad (Д13)$$

Серед  $n_j$  серій найбільше з реалізованих значень використовують для оцінки систематичної складової  $\Theta$  похибки вимірювань

$$\Theta = \max\{S_{j,відтвор}\} \quad (Д14)$$

Якщо умова (Д12) не задовольняється, це значить, методика містить значимі систематичні похибки вимірювань і в такому випадку рекомендується виявити і ліквідувати джерело цієї похибки.

Систематична похибка ( $\Delta$ ) може бути адитивною (постійною) і мультиплікативною (пропорційною величині аналітичного сигналу або його екстенсивному параметру) при вимірюванні за методикою. Адитивна систематична похибка, наприклад, виникає коли «холостий» дослід за складом (крім аналіту) не відповідає дослід з пробою зразка. Мультиплікативна похибка проявляється при невідповідності градуовальної залежності, також, коли в об'єкті, що аналізують присутні домішки, які утворюють сполуку подібну до аналітичної форми, тощо. В загальному виді модель похибок вимірювань:

$$\Delta = a + b\omega_{ji}$$

$$\Delta_{ji} = \omega_{ji} - \omega_{j,certif} \quad (Д15)$$

Для визначення параметрів "а" і "b" використовують

метод найменших квадратів. При цьому двовимірний масив даних з індексами  $j$  та  $i$  змінюють на одновимірний з індексом  $l=i+j-1$  та тим же числом вимірювань ( $n_l = n_{ji}$ )

$$a = \frac{\sum_{l=1}^{n_l} \omega_l^2 \sum_{l=1}^{n_l} \Delta_l - \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l \sum_{l=1}^{n_l} (\omega_l \Delta_l)}{n_l \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l - \left( \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l \right)^2}, \quad (Д.16)$$

$$b = \frac{n_l \sum_{l=1}^{n_l} (\omega_l \Delta_l) - \sum_{l=1}^{n_l} \omega_l \sum_{i=1}^{n_l} \Delta_l}{n_l \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l - \left( \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l \right)^2}. \quad (Д.17)$$

Для отриманої характеристики розраховують загальну залишкову дисперсію ( $S_{\text{заг}}^2$ ) за формулою:

$$S_{\text{заг}}^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_l} [\Delta_l - (a + b\omega_l)]^2}{n_l - 2}, \quad f = n_l - 2 \quad (Д.18)$$

і середньоквадратичні відхилення параметрів “а” і “б” за формулами:

$$S_a = \sqrt{\frac{n_l * S_{\text{заг}}^2}{n_l \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l - \left( \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l \right)^2}}, \quad f = n_l - 2, \quad (Д.19)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_{\text{заг}}^2 \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l^2}{n_l \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l - \left( \sum_{i=1}^{n_l} \omega_l \right)^2}}, \quad f = n_l - 2 \quad (Д.20)$$

Значимість параметра “а” встановлюють, розраховуючи відношення:  $t_{\alpha} = \frac{|a|}{S_a} \leq t_m(f, P=0,95)$  і порівнюючи його з табличним значенням t-критерію [2] для  $f=n_i-2$  і  $P=0.95$ .

Якщо  $t_{\alpha} < t_m$ , значенням “а” можна зневажити і вважати, що адитивна складова систематичної похибки відсутня – рівняння

$$\text{моделі похибок приймає вид } \Delta = b\omega, \text{ де } b = \frac{\sum_{l=1}^{n_j} \omega_l \Delta_l}{\sum_{l=1}^{n_j} \omega_l^2} \quad (\text{Д.21})$$

У випадку, коли при атестації методики доступний тільки один зразок з відомими характеристиками, метод можна доповнити варіюванням наважок або розведенням проб.

При застосуванні методу варіювання наважок або розведення проб при об'єднанні з методом введення добавок компонента, що визначають та супутніх компонентів формують незалежні вибірки вимірювань і групують їх за ознаками.

Для згрупованих даних ( $\omega_{jkpi}$ ) по кожному зразку ( $j=1, \dots, n_j$ ), по кожній добавці ( $k=1, \dots, n_k$ ) і для варіювання наважок або розведення проб ( $p=0, 1, \dots, n_p$ ) окремо обчислюють середнє значення і середньоквадратичне відхилення для кожної окремої вибірки:  $\bar{\omega}_{jkp}, S_{jkp}$ .

$$\bar{\omega}_{jkp} = \frac{1}{n_i} \sum_{i=1}^{n_i} \omega_{jkpi} \quad S_{jkp} = \sqrt{\frac{1}{n_i-1} \sum_{i=1}^{n_i} (\omega_{jkpi} - \bar{\omega}_{jkp})^2} \quad (\text{Д.22})$$

Для серії паралельних вимірювань перевіряють умову:

$$\frac{(\bar{\omega}_{jkp} - \bar{\omega}_{jk(p-1)}) \sqrt{n_{jkp} + n_{jk(p-1)}}}{\sqrt{n_{jkp} S_{jkp}^2 + n_{jk(p-1)} S_{jk(p-1)}^2}} < t(n_j - 1, P=0,95) \quad (\text{Д.23})$$

Якщо умова задовольняється, за рівнянням (Д.24) розраховують середньоквадратичні відхилення від значення введеної добавки ( $z_i$ ) для серії одиничних вимірювань за

методикою  $\omega_{j,k=r,pi}$ . Останні є показниками відтворюваності і виступають оцінками систематичної складової похибки вимірювань, які не можуть бути ліквідовані:

$$S_{k,відтвор} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_k} (\omega_{j,k=r,pi} - \omega_{j(k-r)pi} - z_r)^2}{n_{jkpi} - 1}} \quad (Д24)$$

Серед  $n_k$  серій найбільше з реалізованих значень використовують для оцінки систематичної складової  $\Theta$  похибки вимірювань

$$\Theta = \max\{S_{k,відтвор}\}$$

Якщо умова не задовольняється, значить методика містить значимі систематичні похибки вимірювань і в такому випадку рекомендується виявити характер систематичної похибки. (див Д15-Д21) знайти її джерело і виключити. Після цього повернутися до розрахунків показника відтворюваності за рівнянням (Д24)

При варіюванні наважок або розведенні проби систематична похибка проявляється але дійсне значення  $\square_{jk,p,i}$  залишається невідомим. Щоб встановити характер систематичної похибки необхідно використати метод добавок. Число добавок повинно бути не менше двох, вимірювання повинно охопити весь робочий (концентраційний) діапазон методики

Модель похибок вимірювань (Д15) формують відносно двох або більше добавок:

$$\begin{aligned} \Delta &= a + b\omega_{ji} \\ \Delta_{j1pi} &= z_1 - \omega_{j,k=1,pi} - \omega_{j(k-1)pi} \\ \Delta_{j2pi} &= z_2 - \omega_{j,k=2,pi} - \omega_{j(k-2)pi} \\ &\dots\dots\dots \\ \Delta_{j2pi} &= z_r - \omega_{j,k=r,pi} - \omega_{j(k-r)pi} \end{aligned} \quad (Д24)$$

При цьому багатовимірний масив даних з індексами  $j,k,p$  та  $i$  змінюють на одновимірний з індексом  $l=i+j+k+p-3$  та тим же числом вимірювань ( $n_l = n_{jkpi}$ ).

Подальші розрахунки адитивної ( $a$ ) і мультиплікативної ( $b\square_{ji}$ ) похибок виконують згідно рівнянь (Д16-Д21).

Визначення систематичної складової похибки вимірювань при застосуванні іншої методики аналізу з відомими характеристиками похибки вимірювань базується на використанні альтернативної атестованої методики (ААМ) для одержання дійсного значення характеристики, яку вимірюють.

Алгоритм визначення співпадає з алгоритмом, який наведено в методі застосуванням зразків з відомими характеристиками та їх похибками. Сертифіковане значення характеристики зразка ( $\omega_{j, \text{certif}}$ ) замінюють на результат вимірювань  $\omega_{j, \text{ААМ}}$  за альтернативною атестованою методикою; а дисперсію  $S^2_{j, \text{certif}}$  характеристики зразка замінюють на приписану характеристику методики ( $\delta^2_{\text{ААМ}}$ ).

На протязі кількох десятиліть, коли розроблялась методологія атестації методик в практиці атестації методик хімічного аналізу для оцінки систематичної складової похибки вимірювань переважно використовували розрахунковий метод – обчислення сумарного значення складових систематичної похибки вимірювань

В основі таких розрахунків лежить наступне. Максимально можлива не значима систематична похибка вимірювань може бути оцінена як сумарна випадкова середньоквадратична похибка вимірювань за методикою відповідно до закону накопичення похибок.

Границі, в яких систематична складова похибки вимірювань, яку не можна виключити,  $\pm \Theta$ , знаходять з заданою довірчою ймовірністю  $P=0.95$  згідно [3]:

Кінцевий результат за методикою виражається в загальному виді функцією декількох аргументів:

$$\omega = F(V_i, v_i, AS, a, b)$$

де,  $V_i$  – об'єми мірних колб, використаних в методиці;

$v_i$  – об'єми піпеток, використаних в методиці;

$a$  і  $b$  – параметри градувальної залежності  $AS=a + bc_A$

$AS$  – аналітичний сигнал,  $c_A$  – концентрація аналізу.

Сумарну невизначеність результату аналізу оцінюємо з рівняння:

$$\theta = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial v_i}\right)^2 s_{v_i}^2 + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial V_i}\right)^2 s_{V_i}^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial AS}\right)^2 s_{AS}^2}$$

$$\theta = c \sqrt{\sum_i \left(\frac{s_{v_i}^2}{v_i^2}\right) + \sum_i \left(\frac{s_{V_i}^2}{V_i^2}\right) + \left(\frac{s_a^2}{a^2}\right) + \left(\frac{s_b^2}{b^2}\right) + \left(\frac{s_{AS}^2}{AS^2}\right)} \quad (D25),$$

де,  $s_{v_i}, s_{V_i}, s_a, s_b, s_{AS}$  - середньоквадратичні відхилення відповідних параметрів; для об'ємів беруть приписані характеристики колб та піпеток, для кожного методу аналізу відома величина  $s_{AS}$ , параметри градуувального графіка знаходять за лінійним МНК у вигляді рівнянь Д26-Д30:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^I c_i^2 \sum_{i=1}^I \overline{AS}_i - \sum_{i=1}^I c_i \sum_{i=1}^I (c_i \overline{AS}_i)}{I \sum_{i=1}^I c_i - \left(\sum_{i=1}^I c_i\right)^2}, \quad (D26)$$

$$b = \frac{I \sum_{i=1}^I (c_i \overline{AS}_i) - \sum_{i=1}^I c_i \sum_{i=1}^I \overline{AS}_i}{I \sum_{i=1}^I c_i - \left(\sum_{i=1}^I c_i\right)^2}. \quad (D27)$$

Загальне залишкове СКВ  $S_{yx}$

$$S_{AS,c} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\overline{AS}_i - (a + bc)]^2}{N - 2}}, f = N - 2 \quad (D28)$$

СКВ параметрів “а” і “b”:

$$S_a = \sqrt{\frac{I * S_{AS,c}^2}{I \sum_{i=1}^I c_i - \left(\sum_{i=1}^I c_i\right)^2}}, f = N - 2, \quad (D29)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_{AS,c}^2 \sum_{i=1}^I c_i^2}{I \sum_{i=1}^I c_i - (\sum_{i=1}^I c_i)^2}}, f = N - 2. \quad (Д30)$$

$N=I*J$  – число паралельних вимірювань;  $I$ - число розчинів для градуювання,  $J$  – число паралельних вимірів одного розчину,  $\overline{AS}_i$  - середнє значення вимірів одного розчину

У випадку коли методика не використовує градуювальний графік (наприклад, в кулонометричному визначенні) рівняння виду (Д25) не містить параметрів градуювання.

Нижче наведено приклади для окремих методик.

2) для методики (лаб. роб 1.3

Масову частку ( $\omega$ ) нітрат-іона в мелясі обчислюють за формулою

$$\omega(NO_3^-) = \frac{10^{(E_1-E_2)/k} \cdot V \cdot M}{m} 100\% \quad (Д1-1)$$

Де,  $m$  - маса наважки меляси, г;  $V$  - місткість мірної колби, мл;  $M$  - молярна маса нітрат-іона,  $M = 62$  г/моль;  $E_0$ ,  $k$  - параметри градуювання.

$$\Theta_\omega = \sqrt{\left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)^2 s_V^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial m}\right)^2 s_{m_{an}}^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial M}\right)^2 s_M^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial E_1}\right)^2 s_E^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial E_2}\right)^2 s_E^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial k}\right)^2 s_k^2} \quad (Д1-$$

2)

Знехтуємо величиною  $\left(\frac{\partial \omega}{\partial M}\right)^2 s_M^2$  і після розкриття виразу для похідних маємо:

$$\Theta_{\omega} = \sqrt{\frac{(10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{m^2} s_V^2 + \frac{(10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{m^4} s_{m_{al}}^2 + \frac{(\ln(10)E_2 10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{k^2 m^2} s_E^2 + \frac{(\ln(10)E_1 10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{k^2 m^2} s_E^2 + \frac{(\ln(10)(E_1-E_2) 10^{(E_1-E_2)/k})^2 M^2}{k^4 m^2} s_k^2}$$

$$= \omega \sqrt{\left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_E}{k}\right)^2 + \left(\frac{s_E}{k}\right)^2 + \left(\frac{s_k}{k}\right)^2}$$

(Д1-

3)

1) для методики (лаб. роб 1.4:

Концентрацію бромід - іонів, с, в моль/дм<sup>3</sup>, розраховують за формулою

$$c = \frac{Q_2 \times V_{\kappa}}{n_2 \times V_{al} \times V_{яч} \times F} \quad (Д1-1)$$

де V<sub>κ</sub> – місткість мірної колби, в якій міститься розчин для електрохімічного окиснення при 1.10 В, дм<sup>3</sup> (0.1 дм<sup>3</sup>);

V<sub>ал</sub> – об'єм аліквоти пробі води, яка відібрана для визначення бромід - іонів шляхом електрохімічного окиснення розчину при 1.10 В після екстракційного видалення йоду, дм<sup>3</sup> (0.05 дм<sup>3</sup>);

V<sub>яч</sub> – об'єм ячейки, в якій проводиться електрохімічне окиснення розчину, дм<sup>3</sup> (0.06 дм<sup>3</sup>);

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> – кількість електронів, які приймають участь в електрохімічному окисненні йодид-іонів при 0.75 В та бромід-іонів при 1.10 В відповідно (n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> = 1);

Q<sub>1</sub> та Q<sub>2</sub> – кількість електрики, що пройшла крізь розчин в процесі його електрохімічного окиснення, відповідно, при 0.75 В чи при 1.10 В, Кл;

F – число Фарадея, дорівнює 96485 Кл/моль.

$$\Theta_c^2 = \left(\frac{\partial c}{\partial V_{\kappa}}\right)^2 s_{V_{\kappa}}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial V_{al}}\right)^2 s_{V_{al}}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial V_{яч}}\right)^2 s_{V_{яч}}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial F}\right)^2 s_F^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial Q}\right)^2 s_Q^2$$

(Д1-2)



$(\frac{\partial c}{\partial n})^2 s_n^2 = 0$  Величиною  $(\frac{\partial c}{\partial F})^2 s_F^2$  можна знехтувати.

$$\Theta_c = c \sqrt{(\frac{s_{V_{ki}}^2}{V_{\kappa}^2}) + (\frac{s_{V_{al}}^2}{V_{al}^2}) + (\frac{s_{V_{яч}}^2}{V_{яч}^2}) + (\frac{s_Q^2}{Q^2})} \quad (Д1-$$

3)

Див. також програму атестації, наведену в наступному додатку.

3.3 Границі інтервалу, у якому похибка результату вимірювань, отриманого як середнє арифметичне з результатів двох одиничних вимірювань, із заданою довірчою ймовірністю  $P = 0.95$  знаходиться у розглянутому концентраційному інтервалі,  $\delta$ , розраховують згідно [3] за однією з формул:

$$\delta = \frac{1,96\sigma}{\sqrt{2}}, \quad \text{якщо} \quad \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma} \leq 0.8; \quad (Д.31)$$

$$\delta = \Theta, \quad \text{якщо} \quad \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma} \geq 8; \quad (Д.32)$$

$$\delta = \frac{\frac{1,96\sigma}{\sqrt{2}} + \Theta}{\frac{\sigma}{\sqrt{2}} + \sqrt{3.63}} \sqrt{\frac{\Theta^2}{3.63} + (\frac{\sigma}{\sqrt{2}})^2}, \quad \text{якщо} \quad 0.8 \leq \frac{\Theta\sqrt{2}}{\sigma} \leq 8. \quad (Д.43)$$

3.4 У залежності від умов виконання вимірювань здійснюють контроль збіжності чи відтворюваності.

Контроль збіжності вимірювань здійснюють за розбіжностями результатів двох одиничних вимірювань  $\omega_1, \omega_2$ .

Рішення про задовільну збіжність приймають за умови:

$$\frac{2|\omega_1 - \omega_2|}{\omega_1 + \omega_2} * 100 \leq d, \quad (Д.44)$$

де  $d$ – норматив оперативного контролю збіжності для двох одиничних вимірювань і  $P=0.95$ , що обчислюється за формулою:

$$d = 2,8\sigma. \quad (Д.45)$$

Контроль відтворюваності вимірювань здійснюють за розбіжностями результатів двох повторних одиничних вимірювань, виконаних за умов відтворюваності,  $\omega_1, \omega_2$ .

### 3.5 Представлення та оформлення результатів вимірювань.

Результати вимірювань представляють іменованим числом.

Разом з результатом вимірювань вказують кількість одиничних вимірювань, усередненням яких отриманий результат, і прийнятий рівень довірчої ймовірності.

Характеристики похибки виражають числом, що містить не більш двох значущих цифр.

Числове значення результату вимірювань повинно закінчуватися цифрою того ж розряду, що і значення абсолютної похибки.

Результати вимірювань оформляються протоколом.

В четвертому розділі програми вказують на якій лабораторній базі будуть проведені експериментальні дослідження з визначення характеристик похибки (назва лабораторії та назва організації, яка акредитована на право виконання вимірювань).

В програмі відмічають, що вимоги до техніки безпеки виконання робіт згідно п.5 МВВ.

Вимоги до кваліфікації виконавців експериментальних досліджень згідно п.6 МВВ. До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються оператори які відповідають вимогам.

## Література до Додатку 1

1. ГОСТ 8.010–99 ГСИ. Методики выполнения измерения.
2. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики.– М.: Наука., 1983. – 416 с.
3. ГОСТ 8.207–76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

## ПРОГРАМА

визначення характеристик похибки методики виконання вимірювань масових концентрацій Хрому(VI), Купруму(II), Кадмію(II) і Цинку(II) при сумісній присутності в очищених зворотних водах полярографічним методом

Ця програма призначена для визначення характеристик похибки методики виконання вимірювань (далі – МВВ) масових концентрацій хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) при спільній присутності в очищених стічних водах полярографічним методом.

Програма регламентує склад і зміст робіт з визначення характеристик випадкової і систематичної складових похибки і складена відповідно до вимог [1].

1 Підготовка до проведення експериментальних досліджень

1.1 Діапазон вимірювань масових концентрацій металів в очищених стічних водах складає:

- для хрому(VI) – від 0.20 до 3.00 мг/дм<sup>3</sup> включно;
- для міді(II) – від 0.30 до 3.00 мг/ дм<sup>3</sup> включно;
- для кадмію(II) – від 0.20 до 2.00 мг/ дм<sup>3</sup> включно;
- для цинку(II) – від 0.50 до 5.00 мг/ дм<sup>3</sup> включно.

Норми похибки вимірювань масових концентрацій хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) в очищених стічних водах регламентовано ДСТУ ГОСТ 27384 [2] і наведено у таблиці А.1.

Послідовність відтворення масової концентрації металів носить випадковий характер.

1.2 При вимірюванні масових концентрацій хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) полярографічним методом реалізується метод порівняння з мірою.

1.3 При вимірюванні масових концентрацій хрому(VI), міді(II), кадмію(II) і цинку(II) використовують наступні засоби вимірювальної техніки:

Таблиця А.1

Норми похибки вимірювань масової концентрації металів у стічних водах

Метал	Діапазон вимірювань масової концентрації металу, мг/л	Норми Відносної похибки, $\pm\delta$ , %
Хром(VI)	Понад 0.01 до 1.00 включно	50
	Понад 1.00	25
Мідь(II)	Понад 0.10 до 1.00 включно	25
	Понад 1.00	10
Кадмій(II)	Понад 0.01 до 1.00 включно	15
	Понад 1.00	10
Цинк(II)	Понад 0.01 до 1.00 включно	50
	Понад 1.00	25

- полярограф ПУ-1 або аналогічний з ртутним крапельним електродом та полярографічною ячейкою з донною ртуттю;
- колби мірні 2–25–2, 2–50–2, 2–100–2, 2–500–2, 2–1000–2 за ГОСТ 1770;
- піпетки мірні з однією позначкою 2–2–5, 2–2–10 за ГОСТ 29169;
- піпетки мірні градуйовані 1–2–2–1, 1–2–2–5, 1–2–2–10 за ГОСТ 29227;
- циліндри мірні 1–50, 1–100, 1–500 за ГОСТ 1770;
  - терези лабораторні загального призначення 3 класу з найбільшим навантаженням 200 г та похибкою зважування не більше 0.05 г за ГОСТ 24104;
- Державний стандартний зразок складу розчину іонів хрому(VI) з атестованим значенням масової концентрації іонів хрому(VI) 1.0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.84–98;
- Державний стандартний зразок складу розчину іонів міді(II) з атестованим значенням масової концентрації іонів міді(II) 1.0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.47–96;

– Державний стандартний зразок складу розчину іонів кадмію(II) з атестованим значенням масової концентрації іонів кадмію(II) 1.0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.42–96;

– Державний стандартний зразок складу розчину іонів цинку(II) з атестованим значенням масової концентрації іонів цинку(II) 1.0 мг/см<sup>3</sup> ДСЗУ 022.63–96.

Засоби вимірювальної техніки повинні бути повірені органами Держстандарту України. Припустимо використання інших засобів вимірювальної техніки, метрологічні характеристики яких не гірше вищевказаних.

1.4 Зразками для атестації (далі ЗА) у випадку визначення випадкової складової похибки служать проби реальних стічних вод трьох типів, які при необхідності розбавлялися, або в них вносилися добавки металів для досягнення заданого рівня концентрацій. Склад вихідних стічних вод наведено нижче. Загальна кількість ЗА – 21. При цьому серед ЗА повинні бути проби на рівні масових концентрацій металів близьких до нижньої і верхньої границь діапазону вимірювань, його середини.

ЗА № 1 Вода заводу “Комунар”, м. Харків. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.7; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 0.2; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.4; рН води складає 7.2.

ЗА № 2 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 1) з добавкою хрому(VI) ~ 0.1 мг/л; цинку(II) ~ 0.1 мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі приблизно (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.8; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 0.3; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.4; рН води складає 7.2.

ЗА № 3 Вода заводу “Комунар”, м. Харків. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.5; міді(II) – 0.30; хрому(VI) – 0.4; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.2; рН води складає 7.2.

ЗА № 4 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 3) з добавкою хрому(VI) ~ 0.1 мг/дм<sup>3</sup>, міді(II) ~ 0.1 мг/л; цинку(II) ~ 0.1 мг/л. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.6; міді(II) – 0.45; хрому(VI) – 0.5; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.4; рН води складає 7.2.

ЗА № 5 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 3) з

добавкою хрому(VI)  $\sim 0.1$  мг/дм<sup>3</sup>, міді(II)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>; цинку(II)  $\sim 0.5$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.7; міді(II) – 0.6; хрому(VI) – 0.5; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.4; рН води складає 7.2.

ЗА № 6 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 3) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.2$  мг/дм<sup>3</sup>, міді(II)  $\sim 0.4$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 1.0; міді(II) – 0.7; хрому(VI) – 0.6; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.4; рН води складає 7.2.

ЗА № 7 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 3) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>, міді(II)  $\sim 0.5$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.7; міді(II) – 0.8; хрому(VI) – 0.7; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.4; рН води складає 7.2.

ЗА № 8 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 1) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.6$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 0.2$  мг/дм<sup>3</sup>; цинку(II)  $\sim 1.0$  мг/л. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 1.7; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 0.8; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.6; рН води складає 7.2.

ЗА № 9 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 1) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.7$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>; цинку(II)  $\sim 1.3$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 2.0; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 0.9; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.7; рН води складає 7.2.

ЗА № 10 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 1) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.8$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 0.4$  мг/дм<sup>3</sup>; цинку(II)  $\sim 1.8$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 2.5; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 1.0; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 0.8; рН води складає 7.2.

ЗА № 11 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 1) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.9$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 0.6$  мг/дм<sup>3</sup>; цинку(II)  $\sim 3.0$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 3.7; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 1.1; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 1.0; рН води складає 7.2.

ЗА № 12 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 1) з добавкою хрому(VI)  $\sim 1.0$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 0.7$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.7; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 1.2; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 1.3; рН води складає 7.2.

ЗА № 13 Вода заводу “Комунар”, м. Харків (ЗА № 1) з добавкою хрому(VI)  $\sim 1.1$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 1.1$  мг/л. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.7; міді(II) – 1.0; хрому(VI) – 1.3; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 1.4; рН води складає 7.2.

ЗА № 14 Вода заводу “Комунар”, м. Харків. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): завислих речовин – 200; нафтопродуктів – 1.0; заліза – 1.2; цинку(II) – 0.7; міді(II) – 1.3; хрому(VI) – 1.4; хрому(III) – 0.3; кадмію(II) – 1.6; рН води складає 7.2.

ЗА № 15 Вода заводу “Укренергоремонт”, м.Харків. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): хрому(VI) – 1.5; міді(II) – 1.5; нікелю – 4.7; цинку(II) – 4.4; кадмію(II) – 1.7; рН води складає 7.6.

ЗА № 16 Вода заводу “Теплоавтоматика”, м.Харків. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): хрому(VI) – 1.6; нікелю – 3.6; цинку(II) – 1.3; міді(II) – 1.9; кадмію(II) – 1.8.

ЗА № 17 Вода заводу “Укренергоремонт”, м.Харків (ЗА № 15) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.2$  мг/дм<sup>3</sup>, міді(II)  $\sim 0.5$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): хрому(VI) – 1.7; міді(II) – 2.0; нікелю – 4.7; цинку(II) – 4.4; кадмію(II) – 1.9; рН води складає 7.6.

ЗА № 18 Вода заводу “Укренергоремонт”, м.Харків (ЗА № 15) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.5$  мг/дм<sup>3</sup>, міді(II)  $\sim 0.6$  мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II)  $\sim 0.3$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): хрому(VI) – 2.5; нікелю – 4.7; міді(II) – 2.1; цинку(II) – 4.2; кадмію(II) – 2.0; рН води складає 7.6.

ЗА № 19 Вода заводу “Укренергоремонт”, м.Харків (ЗА № 15) з добавкою хрому(VI)  $\sim 0.8$  мг/дм<sup>3</sup>, міді(II)  $\sim 1.2$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): хрому(VI) – 2.3; нікелю – 4.7; міді(II) – 2.7; цинку(II) – 4.2; рН води складає 7.6.

ЗА № 20 Вода заводу “Укренергоремонт”, м.Харків (ЗА № 15) з добавкою хрому(VI)  $\sim 1.0$  мг/дм<sup>3</sup>, міді(II)  $\sim 1.5$  мг/дм<sup>3</sup>. Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): хрому(VI) – 2.5; нікелю – 4.7; міді(II) – 3.0; цинку(II) – 4.2; рН води складає 7.6.

ЗА № 21 Вода заводу “Укренергоремонт”, м.Харків.

Містить у своєму складі (мг/дм<sup>3</sup>): хрому(VI) – 2.8; нікелю – 4.7; цинку(II) – 5.0; рН води складає 7.6.

Кожен ЗА аналізують 2 аналітика, виконуючи не менш ніж по 5 одиничних вимірювань в серії протягом одного дня.

Вимірювання масової концентрації ЗА виконують протягом часу, що не перевищує терміну його збереження.

## 2 Проведення експериментальних досліджень

2.1 Підготовку приладу до роботи проводять відповідно до п. 8.4 MBV. Приготування градуювальних розчинів та встановлення параметрів градуювальної характеристики проводять відповідно до п. 8 MBV.

2.2 Експериментальне дослідження реальних проб проводять відповідно до плану експерименту, викладеному у п.1.5 цієї Програми, і вимог MBV.

2.3 Відкидання значень, що різко виділяються, і коригування даних категорично не допускається.

3 Способи обробки і вимоги до оформлення результатів досліджень

3.1 Відповідно до [3] за характеристику випадкової складової похибки вимірювань за MBV приймають середнє квадратичне відхилення (далі – СКВ) випадкової складової похибки вимірювань.

Визначення здійснюють у припущенні про нормальний закон розподілу випадкової складової похибки вимірювань масової концентрації металів. ЗА за п. 1.4 цієї Програми розподіляють за вмістом металу на діапазони.

3.1.1 Найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов збіжності у вибраному концентраційному діапазоні  $\sigma_{36}(\delta)$  визначають, послідовно виконуючи наступні обчислювальні операції.

3.1.1.1 Для кожного ЗА і кожного аналітика при дотриманні умов збіжності обчислюють середні арифметичні серій одиничних вимірювань  $\overline{X}_{ij}$  і відповідні СКВ  $S_{збіј}$ :



$$\bar{X}_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{K_{ij}} X_{ijk}}{K_{ij}}, \quad (\text{A.1})$$

$$S_{зб\bar{ij}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{K_{ij}} (X_{ijk} - \bar{X}_{ij})^2}{K_{ij} - 1}}, \quad (\text{A.2})$$

I - номер ЗА,  $i = 1, \dots, I$ ;

I - кількість ЗА у вибраному концентраційному діапазоні;

J - номер аналітика,  $j = 1, \dots, J$ ;

J – кількість аналітиків,  $J = 2$ ;

K - номер одиничного вимірювання в серії,  $k = 1, \dots, K_{ij}$ ;

$K_{ij}$  - кількість одиничних вимірювань у серії, що відповідає i-ому ЗА і j-ому аналітику,  $K_{ij} = 5$ ;

$X_{ij}$  - k-ий результат із серії одиничних вимірювань, що відповідає i-ому ЗА і j-ому аналітику

Кількість ступенів свободи при обчисленні  $S_{зб\bar{ij}}$  складає  
 $f = K_{ij} - 1$

3.1.1.2 Результати кожної з серій одиничних вимірювань перевіряють на наявність аномальних результатів (обтяжених надмірною похибкою) за  $\beta$ -критерієм.

Для цього обчислюють значення  $\beta_{ij}$ :

$$\beta_{ij} = \frac{\left| X_{ijk}^{\max(\min)} - \bar{X}_{ij} \right|}{S_{зб\bar{ij}}} \quad (\text{A.3})$$

де  $X_{ijk}^{\max(\min)}$  – результат серії, що найбільше відхиляється від середнього арифметичного.

Обчислені значення  $\beta_{ij}$  порівнюють з табличними  $\beta_t$  [4] для ступенів свободи

$f_{ij} = K_{ij} - 1$  і довірчої ймовірності  $P = 0.95$ .

Якщо  $\beta_{ij} < \beta_t$ , роблять висновок про відсутність надмірної похибки в результатах вимірювань. У протилежному випадку ( $\beta_{ij} >$

$\beta_T$ ), визнають, що результат  $X_{ijk}^{\max(\min)}$  обтяжений надмірною похибкою і його виключають з подальших розрахунків.

Результати, що залишилися, далі перевіряють на наявність надмірної похибки відповідно до раніше описаної процедури, для чого обчислюють нові значення  $\bar{X}_{ij}$ ,  $S_{зб\bar{ij}}$ ,  $\beta_{ij}$ . Процедуру перевірки повторюють доти, доки не будуть виявлені і виключені всі результати, що містять надмірну похибку.

3.1.1.3 Обчислюють дисперсії  $S_{зб\bar{ij}}^2$  і перевіряють їх на однорідність за допомогою критерію Фішера. Для цього обчислюють значення  $F_i$  – відношення більшої з двох дисперсій до меншої:

$$F_i = \frac{\max\{S_{зб\bar{ij}}^2\}}{\min\{S_{зб\bar{ij}}^2\}}. \quad (A.4)$$

Розраховані значення  $F_i$  порівнюють з табличними  $F_T$  [4] для довірчої ймовірності  $P = 0.95$  і ступенів свободи  $f_{i1}$  і  $f_{i2}$ .

Якщо  $F_i < F_T$ , то розглянуті дисперсії однорідні і за ними визначають СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності для даного ЗА:

$$S_{збi} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J f_{ij} S_{зб\bar{ij}}^2}{\sum_{j=1}^J f_{ij}}}. \quad (A.5)$$

У протилежному випадку ( $F_i > F_T$ ) за оцінку СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності для даного ЗА приймають більше значення з реалізованих:

$$S_{збi} = \max\{S_{зб\bar{ij}}\}. \quad (A.6)$$

3.1.1.4 У вибраних діапазонах вимірювань обчислені дисперсії  $S_{збi}^2$  в залежності від їх кількості перевіряють на однорідність за критерієм Фішера чи критерієм Кохрена. Для цього обчислюють значення  $F_{зб}$  чи  $G_{зб}$ :

$$F_{36} = \frac{\max \{S_{36i}^2\}}{\min \{S_{36i}^2\}}; \quad (\text{A.7})$$

$$G_{36} = \frac{\max \{S_{36i}^2\}}{\sum_{i=1}^I S_{36i}^2}. \quad (\text{A.8})$$

Розраховані значення  $F_{36}$  чи  $G_{36}$  порівнюють із табличними ( $F_m$  чи  $G_r$ ) [4] для довірчої ймовірності  $P = 0.95$ .

Якщо  $F_{36} < F_r$  чи  $G_{36} < G_r$ , то розглянуті дисперсії однорідні, і за ними визначають:

СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні

$$S_{36} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I f_i S_{36i}^2}{\sum_{i=1}^I f_i}}, \quad (\text{A.9})$$

найбільше можливе значення СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні

$$\sigma_{36}^{\circ}(\Delta) = S_{36} \sqrt{\frac{f}{\chi_{P,f}^2}}, \quad (\text{A.10})$$

$$\text{де } f_i = \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^{K_{ij}} (K_{ijk} - 1), \quad (\text{A.11})$$

$$f = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^{K_{ij}} (K_{ijk} - 1), \quad (\text{A.12})$$

$\chi_{P,f}^2$  – квантіль  $\chi^2$  – розподілу для однобічної довірчої ймовірності  $P = 0.95$  та  $f$  ступенів свободи,

– найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов збіжності для кожного ЗА

$$\sigma_{збi}(\delta) = \frac{\sigma_{зб}(\delta)}{X_i} \cdot 100 \quad (A.13)$$

і за найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов збіжності у вибраному концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для відповідних ЗА

$$\sigma_{зб}(\delta) = \max \left\{ \sigma_{збi}(\delta) \right\}. \quad (A.14)$$

У противному випадку ( $F_{зб} > F_T$  чи  $G_{зб} > G_T$ ):

– за СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для ЗА, що входять до діапазону:

$$S_{зб} = \max \{ S_{збi} \}; \quad (A.15)$$

– найбільше можливе значення СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні розраховують за формулою (A.10);

– найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов збіжності для кожного ЗА розраховують за формулою (A.13);

– за найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов збіжності у вибраному концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для відповідних ЗА (формула A.14);

При перевищенні табличних значень критеріїв Фішера чи Кохрена ( $F_{зб} > F_T$  чи  $G_{зб} > G_T$ ) допустимо діяти за таким алгоритмом:

– обчислюють найбільше можливе значення СКВ випадкової складової похибки результатів одиничних вимірювань за умов збіжності для кожного ЗА

$$\sigma_{3\delta i}(\overset{\circ}{\Delta}) = S_{3\delta i} \sqrt{\frac{f_i}{\chi^2_{P,f}}},$$

(A.16)

де  $f_i = \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^{K_{ij}} (K_{ijk} - 1),$

$\chi^2_{p,f}$  – квантіль  $\chi^2$  – розподілу для однобічної довірчої ймовірності  $P = 0.95$  та  $f_i$  ступенів свободи;

– обчислюють найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов збіжності для кожного ЗА

$$\sigma_{3\delta i}(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{\sigma_{3\delta i}(\overset{\circ}{\Delta})}{\overline{X}_i} \cdot 100 \quad (\text{A.17})$$

і за найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов збіжності у вибраному концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для відповідних ЗА (формула A.14).

3.1.2 Найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов відтворюваності у досліджуваному концентраційному діапазоні,  $\sigma_{\epsilon}(\overset{\circ}{\delta})$ , визначають наступним чином.

3.1.2.1 Для кожного ЗА обчислюють середнє арифметичне  $\overline{X}_i$  за формулою A.1 і відповідне СКВ,  $S_{\text{вi}}$ :

$$S_{\text{вi}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^{K_{ij}} (X_{ijk} - \overline{X}_i)^2}{\sum_{j=1}^J K_{ij} - 1}}, \quad (\text{A.18})$$

3.1.2.2 Результати, отримані для кожного ЗА, перевіряють на наявність аномальних результатів (обтяжених надмірною похибкою) за п. 3.1.1.2.

3.1.2.3 У вибраних діапазонах вимірювань обчислені дисперсії  $S_{gi}^2$  в залежності від їх кількості перевіряють на однорідність за критерієм Фішера чи критерієм Кохрена. Для чого обчислюють значення  $F_B$  чи  $G_B$ :

$$F_B = \frac{\max \{S_{gi}^2\}}{\min \{S_{gi}^2\}}; \quad (A.19)$$

$$G_B = \frac{\max \{S_{gi}^2\}}{\sum_{i=1}^I S_{gi}^2}. \quad (A.20)$$

Обчислені значення  $F_B$  чи  $G_B$  порівнюють із табличними ( $F_m$  чи  $G_r$ ) [4] для довірчої ймовірності  $P = 0.95$ .

Якщо  $F_B < F_r$  чи  $G_B < G_r$ , то розглянуті дисперсії однорідні, і за ними визначають:

– СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов відтворюваності в розглянутому концентраційному діапазоні

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I f_i S_{gi}^2}{\sum_{i=1}^I f_i}}, \quad (A.21)$$

– найбільше можливе значення СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов збіжності в розглянутому концентраційному діапазоні

$$\sigma_B(\Delta) = S_B \sqrt{\frac{f}{\chi_{P,f}^2}}, \quad (A.22)$$

$$\text{де } f_i = \sum_{j=1}^J \left( \sum_{k=1}^{K_{ij}} K_{ij} - 1 \right), \quad (A.23)$$

$$f = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \left( \sum_{k=1}^{K_{ij}} K_{ijk} - 1 \right), \quad (\text{A.24})$$

$\chi^2_{p,f}$  – квантіль  $\chi^2$  – розподілу для однобічної довірчої ймовірності  $P = 0.95$  та  $f$  ступенів свободи,

– найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов відтворюваності для кожного ЗА

$$\sigma_{ei}(\delta) = \frac{\sigma_e \left( \overset{\circ}{\Delta} \right)}{X_i} \cdot 100 \quad (\text{A.25})$$

$i$  за найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов відтворюваності у вибраному концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для відповідних ЗА

$$\sigma_e \left( \overset{\circ}{\delta} \right) = \max \left\{ \sigma_{ei} \left( \overset{\circ}{\delta} \right) \right\}. \quad (\text{A.26})$$

В іншому випадку ( $F_B > F_T$  чи  $G_B > G_T$ ):

– за СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов відтворюваності в розглянутому концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для ЗА, що входять до діапазону:

$$S_B = \max \{ S_{B_i} \}; \quad (\text{A.27})$$

– найбільше можливе значення СКВ випадкової складової похибки вимірювань за умов відтворюваності в розглянутому концентраційному діапазоні розраховують за формулою А.22;

– найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки вимірювань за умов відтворюваності для кожного ЗА розраховують за формулою А.25;

– за найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов відтворюваності у вибраному концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих для відповідних ЗА (формула А.26);

При перевищенні табличних значень критеріїв Фішера чи Кохрена ( $F_B > F_T$  чи  $G_B > G_T$ ) можна діяти за таким алгоритмом:

– обчислюють найбільше можливе значення СКВ випадкової складової похибки результатів одиничних вимірювань за умов відтворюваності для кожного ЗА

$$\sigma_{ei}(\Delta) = S_{ei} \sqrt{\frac{f_i}{\chi^2_{P,f}}}, \quad (A.28)$$

$$\text{де } f_i = \sum_{j=1}^J (\sum_{k=1}^{K_{ij}} K_{ij} - 1),$$

$\chi^2_{P,f}$  – квантіль  $\chi^2$  – розподілу для одnobічної довірчої ймовірності  $P = 0.95$  та  $f_i$  ступенів свободи;

– обчислюють найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов відтворюваності для кожного ЗА

$$\sigma_{ei}(\delta) = \frac{\sigma_{ei}(\Delta)}{X_i} \cdot 100 \quad (A.29)$$

і за найбільше можливе значення СКВ випадкової складової відносної похибки результатів одиничних вимірювань за умов відтворюваності в розглянутому концентраційному діапазоні приймають більше значення з реалізованих значень у ряді досліджуваних ЗА (формула А.26).

3.2 Границі, в яких невиключена систематична складова похибки вимірювань (далі – НССП),  $\pm \Theta$  знаходиться з заданою довірчою ймовірністю  $P=0.95$ , визначають згідно [5]:

$$\Theta = 1.1 \sqrt{\sum_{l=1}^L \Theta_l^2}, \quad (A.30)$$

де  $\Theta_l$  – границя l-ої НССП;

$L$  – кількість складових НССП.

Можна виділити такі основні складові НССП, а саме:

$\Theta_1$  – похибка вимірювань масової концентрації металів за допомогою градуовальної характеристики;

$\Theta_2$  – похибка приготування градуовальних розчинів;



$\Theta_3$  – похибка приладу.

3.2.1 Параметри градуовальної характеристики для вимірювань масових концентрацій металів, характеристики похибки цих параметрів і характеристики похибки вимірювань за допомогою відповідних градуовальних характеристик визначають за експериментальними даними, з полярограм трьох серій градуовальних розчинів на рівнях концентрацій хрому (VI) – 0.00 (холоста проба); 0.20; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50 мг/дм<sup>3</sup>; міді(II) – 0.00 (холоста проба); 0.30; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50 мг/дм<sup>3</sup>; кадмію(II) – 0.00 (холоста проба); 0.20; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00 мг/дм<sup>3</sup>; цинку(II) – 0.00 (холоста проба); 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 3.50; 5.0 мг/дм<sup>3</sup>.

Для кожної серії одиничних вимірювань аналітичного сигналу у обчислюють середнє арифметичне  $\bar{y}_i$  і СКВ  $S_i$  результатів одиничних вимірювань:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^J y_{ij}}{J}, \quad (\text{A.31})$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{J - 1}}, \quad (\text{A.32})$$

де  $i$  – номер градуовального розчину,  $i=1, \dots, I$ ;

$I$  – кількість градуовальних розчинів;

$j$  – номер одиничного вимірювання аналітичного сигналу в серії  $j = 1, \dots, J$ ;

$J$  – кількість одиничних вимірювань,  $J = 3$ .

Результати кожної серії перевіряють на наявність аномальних результатів аналогічно процедури, описаній в п.3.1.1.2.

Перевірку однорідності дисперсій  $S_i^2$  проводять для кожного концентраційного діапазону за допомогою критерію Кохрена. Для цього обчислюють значення  $G$ :

$$G = \frac{\max\{S_i^2\}}{\sum_{i=1}^I S_i^2}. \quad (\text{A.33})$$

Розраховані значення  $G$  порівнюють з табличними  $G_T$  для довірчої ймовірності  $P = 0.95$ . Якщо  $G < G_T$ , то розглянуті дисперсії однорідні і відповідні дані можна використовувати для встановлення градувальної характеристики. В іншому випадку ( $G > G_m$ ) дисперсії неоднорідні і відповідну серію результатів одиничних вимірювань виключають з подальшої обробки, а дані, що залишилися, знову перевіряють на однорідність.

Перевірені експериментальні дані за допомогою методу найменших квадратів використовують для визначення параметрів "а" і "b" лінійної градувальної характеристики  $y = a + b \cdot x$  для кожного з встановлених концентраційних діапазонів:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^I x_i^2 \sum_{i=1}^I \bar{y}_i - \sum_{i=1}^I x_i \sum_{i=1}^I (x_i \bar{y}_i)}{I \sum_{i=1}^I x_i - \left(\sum_{i=1}^I x_i\right)^2}, \quad (\text{A.34})$$

$$b = \frac{I \sum_{i=1}^I (x_i \bar{y}_i) - \sum_{i=1}^I x_i \sum_{i=1}^I \bar{y}_i}{I \sum_{i=1}^I x_i - \left(\sum_{i=1}^I x_i\right)^2}. \quad (\text{A.35})$$

Для отриманої градувальної характеристики розраховують залишкове СКВ  $S_{yx}$  за формулою:

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\bar{y}_i - (a + bx)]^2}{I - 2}}, f = I - 2 \quad (\text{A.36})$$

і СКВ параметрів “а” і “b” за формулами:

$$S_a = \sqrt{\frac{I * S_{yx}^2}{I \sum_{i=1}^I x_i - (\sum_{i=1}^I x_i)^2}}, f = IJ - 2, \quad (A.27)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_{yx}^2 \sum_{i=1}^I x_i^2}{I \sum_{i=1}^I x_i - (\sum_{i=1}^I x_i)^2}}, f = IJ - 2. \quad (A.38)$$

Довірчі інтервали параметрів “а” і “b” розраховують за формулами:

$$\Delta a = t(f=I \cdot J - 2; P = 0.95) S_a, \quad (A.39)$$

$$\Delta b = t(f=I \cdot J - 2; P = 0.95) S_b \quad (A.40)$$

що дозволяє визначити число знаків після коми для параметрів “а” і “b”.

Значимість параметра “а” встановлюють, розраховуючи відношення:

$$t_\alpha = \frac{|a - 0|}{S_a} \quad (A.41)$$

і порівнюючи його з табличним значенням t-критерію [4] для  $f = IJ - 2$  і  $P = 0.95$ .

Якщо  $t_\alpha < t_{\alpha}$ , значенням “а” можна зневажити і рівняння градувальної характеристики приймає вид  $y = bx$ , де

$$b = \frac{\sum_{i=1}^I x_i y_i}{\sum_{i=1}^I x_i^2} \quad (A.42)$$

У цьому випадку залишкову дисперсію  $S_{yx}^*$  визначають за формулою:

$$S_{yx}^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\bar{y}_i - (bx)]^2}{I-1}}, \quad f = IJ - 1. \quad (\text{A.43})$$

Для кожного рівня концентрацій розраховують границі, у яких знаходиться похибка результату вимірювань за градувальною характеристикою з довірчою ймовірністю  $P = 0.95$ :

$$\Delta x_i = \frac{t(f, P) S_{yx}}{b} \sqrt{\frac{1}{IK} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_i - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (\text{A.44})$$

де  $\bar{y}$  – середнє арифметичне значень  $y_i$ , одержаних за градувальною характеристикою;

$\bar{x}$  – середнє значення масових концентрацій  $x_i$  градувальних розчинів;

$n$  – число одиничних вимірювань, за якими отриманий результат вимірювань за МВВ;

$t$  – коефіцієнт Стюдента при довірчій ймовірності  $P = 0.95$  і числі ступенів свободи  $f = I - 2$ .

Найбільше з реалізованих значень використовують для оцінки відносної похибки вимірювань за допомогою градувальної характеристики  $\Theta_1$ :

$$\Theta_1 = (\Delta x_i / x_i) \times 100 \% . \quad (\text{A.45})$$

3.2.2 Похибку приготування градувальних розчинів  $\Theta_2$  визначають за формулою:

$$\Theta_2 = \sqrt{\Theta_a^2 + \sum_i \left( \frac{\Delta V_{ki}}{V_{ki}} * 100 \right)^2 + \sum_j \left( \frac{\Delta V_{nj}}{V_{nj}} * 100 \right)^2}, \quad (\text{A.46})$$

де  $\Theta_a$  – похибка встановлення атестованого значення масової концентрації металу у стандартному зразку, що використовувався, %;

$\Delta V_{ki}$  – похибки мірних колб, що використовувались для приготування градувальних розчинів, за ГОСТ 1770, см<sup>3</sup>;

$V_{ki}$  – об'єми мірних колб, що використовувались для приготування градувальних розчинів, см<sup>3</sup>;

$i$  – кількість мірних колб, що використовувались;

$\Delta V_{nj}$  – похибки піпеток за ГОСТ 29169, що використовувались для відбору аліквот при приготуванні градувальних розчинів,  $\text{см}^3$ ;

$V_{nj}$  – об'єми піпеток, що використовувались,  $\text{см}^3$ ;

$j$  – кількість піпеток, що використовувались.

3.2.3 Похибку приладу  $\Theta_3$  встановлюють за відповідною технічною документацією.

3.3 Границі інтервалу, у якому відносна похибка результату вимірювань, отриманого як середнє арифметичне з результатів двох одиничних вимірювань, із заданою довірчою ймовірністю  $P = 0.95$  знаходиться у розглянутому концентраційному інтервалі,  $\delta$ , розраховують згідно [5] за однією з формул:

$$\delta = \frac{1,96 \sigma_{\epsilon}(\delta)}{\sqrt{2}}, \quad \text{якщо} \quad \frac{\Theta \sqrt{2}}{\sigma_{\epsilon}(\delta)} \leq 0.8; \quad (\text{A.47})$$

$$\delta = \Theta, \quad \text{якщо} \quad \frac{\Theta \sqrt{2}}{\sigma_{\epsilon}(\delta)} \geq 8; \quad (\text{A.48})$$

$$\delta = \frac{\frac{1,96 \sigma_{\epsilon}(\delta)}{\sqrt{2}} + \Theta}{\frac{\sigma_{\epsilon}(\delta)}{\sqrt{2}} + \frac{\Theta}{\sqrt{3.63}}} \sqrt{\frac{\Theta^2}{3.63} + \left( \frac{\sigma_{\epsilon}(\delta)}{\sqrt{2}} \right)^2}, \quad \text{якщо} \quad 0.8 \leq \frac{\Theta \sqrt{2}}{\sigma_{\epsilon}(\delta)} \leq 8. \quad (\text{A.49})$$

3.4 У залежності від умов виконання вимірювань здійснюють контроль збіжності чи відтворюваності.

3.4.1 Контроль збіжності вимірювань здійснюють за розбіжностями результатів двох одиничних вимірювань масової концентрації металів у робочій пробі, виконаних за умов збіжності (один аналітик, в один день),  $X_{136}$  і  $X_{236}$ .

Рішення про задовільну збіжність приймають за умови:

$$\frac{2|X_{1зб} - X_{2зб}|}{X_{1зб} + X_{2зб}} * 100 \leq d_{зб}, \quad (A.50)$$

де  $d_{зб}$  – норматив оперативного контролю збіжності для двох одиничних вимірювань і  $P=0.95$ , що обчислюється за формулою:

$$d_{зб} = 2,8\sigma_{зб} \left( \overset{\circ}{\delta} \right). \quad (A.51)$$

3.4.2 Контроль відтворюваності вимірювань здійснюють за розбіжностями результатів двох повторних одиничних вимірювань масової концентрації металів у робочій пробі, виконаних за умов відтворюваності,  $X_{1в}$  і  $X_{2в}$ .

Рішення про задовільну відтворюваність приймають за умови:

$$\frac{2|X_{1в} - X_{2в}|}{X_{1в} + X_{2в}} * 100 \leq d_{в}, \quad (A.52)$$

де  $d_{в}$  – норматив оперативного контролю відтворюваності для двох повторних вимірювань і  $P = 0.95$ , що обчислюється за формулою:

$$d_{в} = 2,77\sigma_{в} \left( \overset{\circ}{\delta} \right). \quad (A.53)$$

3.4.3 Контроль похибки MBV здійснюють за результатами вимірювання масової концентрації металів у трьох контрольних зразках, отриманих з однієї проби води, а саме:

$X$  – у пробі води, що аналізується;

$X'$  – у пробі води, розведений у  $r$  разів ( $r$  повинно становити не менше, ніж 1.5);

$X''$  – у пробі води, розведений у  $r$  разів із введеною добавкою  $q$ , що має складати 50 – 150 % від масової концентрації металів у пробі води, розведений у  $r$  разів.

Рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$\sqrt{(X'' - X' - q)^2 + (r \cdot X' - X)^2} \leq 0.01 \cdot K \cdot X, \quad (A.54)$$

де  $K$  – норматив оперативного контролю похибки, що обчислюється за формулою:

$$K = \Theta + 3.31\sigma_{зб}. \quad (A.55)$$

Якщо масова концентрація металів у пробі, що аналізується, не дозволяє виконати розведення або внесення добавки, як це вимагається вище, з причини отримання контрольного зразка, що не відповідає встановленому діапазону вимірювань, контроль похибки вимірювань проводять за результатами вимірювання масової концентрації металів у двох відповідних контрольних зразках.

Якщо контроль похибки вимірювань проводять лише за добавками, рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$|X'' - X' - q| \leq 0,01 \cdot K' \cdot X, \quad (A.56)$$

де  $K'$  – норматив оперативного контролю похибки, що обчислюється за формулою:

$$K' = \Theta + 2,77 \cdot \sigma_{зб}. \quad (A.57)$$

Якщо контроль похибки вимірювань проводять лише за розведеннями, рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$|rX' - X| \leq 0,01 \cdot K' \cdot X. \quad (A.58)$$

3.4.4 Контроль стабільності градуювальної характеристики здійснюють не рідше одного разу в квартал шляхом знімання програми у суворій відповідності з вимогами п. 8.4 МВВ свіжоприготовлених градуювальних розчинів на двох рівнях масових концентрацій металів, що відповідають нижній та верхній межах діапазону градуювання.

Відхилення отриманих значень масової концентрації металів від приписаних значень не повинно перевищувати значень  $\Theta_1$ .

В іншому випадку градуювальну характеристику встановлюють знову.

3.5 Представлення та оформлення результатів вимірювань.

3.5.1 Результати вимірювань представляють іменованим числом.

3.5.2 Разом з результатом вимірювань вказують кількість одиничних вимірювань, усереднення яких отриманий результат, і прийнятий рівень довірчої ймовірності.

3.5.3 Характеристики похибки виражають числом, що містить не більш двох значущих цифр.

3.5.4 Числове значення результату вимірювань повинно закінчуватися цифрою того ж розряду, що і значення абсолютної похибки.

3.5.5 Результати вимірювань оформляються протоколом.

#### 4 Організація експериментальних досліджень

Експериментальні дослідження з визначення характеристик похибки металів повинні здійснюватися на лабораторній базі (назва лабораторії та назва організації), яка акредитована на право виконання вимірювань.

Вимоги до техніки безпеки виконання робіт згідно п.5 МВВ.

1 При виконанні вимірювань необхідно дотримуватись вимог НАОП 1.3.10-1.06.77 “Общие правила безопасной работы в химических лабораториях” (затверджено 27.07.77 р. Мінхімпромом СРСР), НАОП 1.1.10 - 1.01.85 “Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок» (затверджено 10.09.85 Міненерго СРСР і ЦК галузевої профспілки), інструкцій з охорони праці та інструкцій щодо заходів пожежної безпеки для фахівців вимірювальної лабораторії, які використовують цю МВВ, а також вимог експлуатаційної документації на засоби вимірювальної техніки та допоміжні пристрої.

2 Вміст шкідливих речовин у повітрі робочої зони не повинен перевищувати ГДК, встановлені за ГОСТ 12.1.005.

3 Лабораторне приміщення повинно бути обладнане припливно-витяжною вентиляцією з кратністю обміну повітря 5

4 При виконанні вимірювань необхідно дотримуватись вимог безпеки інструкції з охорони праці для фахівців вимірювальної лабораторії, яка затверджена в установленому порядку і містить у собі розділи пожежної безпеки, електробезпеки та безпеки при роботі з хімічними та токсичними речовинами, в тому числі зі ртуттю, легкозаймистими рідинами, концентрованими кислотами та стиснутими газами.



Вимоги до кваліфікації виконавців експериментальних досліджень згідно п.6 МВВ. До виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються оператори які відповідають вимогам (студенти, які мають неповну вищу хімічну освіту, ознайомлені з методом аналізу та успішно здали «допуск» викладачеві)

#### Література до Додатку 2

1. ГОСТ 8.010–99 ГСИ. Методики выполнения измерения.
2. ГОСТ 27384–87 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств
3. МИ 1317–86 Методические указания. ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров
4. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики.– М.: Наука., 1983. – 416 с.
5. ГОСТ 8.207–76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения